

# Zur Oxidativen Kopplung von Methan

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Jörg Langohr  
aus Hamm (Westf.)

Von der Fakultät III: Prozesswissenschaften  
der Technische Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.12.2003

Berlin 2003  
D 83

# Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch für die Betreuung dieser Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft und Ermutigung. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt für die hilfreiche Förderung und seine wissenschaftlichen Anregungen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach danke ich speziell für die kurzfristige Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Auch den Mitarbeitern des RDH, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt. Ein besonderer Dank gilt Frau Birgit Wilmes und Herrn Yunfei Kuo wegen ihrer wissenschaftlichen und kollegialen Unterstützung. Ein technischer Dank geht an Jeroen van Oijen für die Hinweise beim Textsatz.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für die immens wichtige private Unterstützung und ganz einfach dafür, dass es sie gibt.

*Für meinen Vater.*

# Zusammenfassung

Für die Oxidative Methankopplung ergibt sich in der Literatur ein einheitliches Bild bezüglich des Reaktionsablaufes. Dabei wird der Bildung von Methylradikalen eine zentrale Rolle zugesprochen. Diese rekombinieren, nachdem sie an der katalytischen Oberfläche gebildet werden, in der Gasphase zu Ethan. Im weiteren Reaktionsverlauf wird dieses zu Ethen gewandelt.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich die Bedeutung der initialen Bildung von Methylradikalen extrahieren. Hierfür sind, am  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ -Katalysator,  $\text{Li}^+\text{O}^-$ -Zentren notwendig. Das Ziel dieser Arbeit ist, durch Erhöhung der BET-Oberfläche mehr solcher aktiver Zentren für die Reaktanden zugänglich zu machen. Um dies zu erreichen, werden zwei verschiedene Präparationstechniken angewendet. Im Einzelnen sind dies Imprägnierung und Sol-Gel-Verfahren. Letzteres ist in dieser Arbeit für das oben genannte Katalysatorsystem adaptiert worden. Das in der Literatur beschriebene Verfahren wurde hauptsächlich zur Herstellung von nanokristallinem Magnesiumoxid genutzt.

Zunächst wird ein Screening durchgeführt, in dem sich ein Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als am geeignetsten herausstellt. Von diesem Katalysatorsystem werden mehrere Proben hergestellt und es gelingt, drei unterschiedliche Klassen herzustellen. Diese unterscheiden sich vornehmlich durch die an ihnen gemessene BET-Oberfläche (1, 70 und  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

Als Charakterisierungsverfahren kommen neben Analysen für die spezifische Oberfläche (BET) auch noch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Röntgendiffraktometrie (XRD) zum Einsatz. Während AAS dazu dient sicher zu stellen, dass der Lithium-Gehalt in allen Proben gleich ist, wird mit XRD ermittelt, in welcher Phase das Lithium im Katalysator vorliegt.

Bei allen Proben wird die Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen bestimmt. Es ist deutlich ein Zusammenhang zwischen steigender spezifischer Oberfläche und damit steigender Ausbeute zu sehen. Eine Steigerung der BET-Oberfläche von einem auf  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  führt zu einer Verdoppelung der Ausbeute (von 8 auf 16 %).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Ethen . . . . .	7
1.2	C <sub>1</sub> -Chemie . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Wissenschaftlicher Kenntnisstand</b>	<b>13</b>
2.1	Mechanismus . . . . .	13
2.1.1	Methanaktivierung . . . . .	14
2.1.2	Sauerstoffaktivierung . . . . .	16
2.1.3	C <sub>2</sub> -Bildung . . . . .	17
2.1.4	Kohlenoxidbildung . . . . .	18
2.1.5	Zusammenfassung . . . . .	19
2.2	Katalysatoren . . . . .	20
2.2.1	Katalysatoren auf der Basis von Schwermetalloxiden . . . . .	20
2.2.2	Katalysatoren auf der Basis von Erdalkalimetalloxiden . . . . .	20
2.2.3	Katalysatoren auf der Basis von Oxiden der Seltenen Erden . . . .	21
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>22</b>
3.1	Reaktionstechnische Grössen . . . . .	22
3.1.1	Umsatz . . . . .	22
3.1.2	Ausbeute . . . . .	24
3.1.3	Selektivität . . . . .	25
3.1.4	Verweilzeit . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Versuchsanlage</b>	<b>27</b>
4.1	Gasdosierung . . . . .	27
4.2	Reaktoreinheit . . . . .	30
4.2.1	Konventionell beheizter Rohrreaktor . . . . .	30
4.2.2	Reaktor mit Wirbelkammerbeheizung . . . . .	34
4.3	Gasanalytik . . . . .	36
4.3.1	Allgemeines . . . . .	36
4.3.2	Auswertung . . . . .	40
4.4	Versuchsdurchführung . . . . .	42

<b>5</b>	<b>Katalysatoren</b>	<b>43</b>
5.1	Imprägnierung . . . . .	44
5.1.1	Lithium-Magnesiumoxid . . . . .	44
5.1.2	Barium-Gadolinium-Oxid . . . . .	48
5.1.3	Lithium-Sulfatiertes-Zirkonoxid . . . . .	48
5.1.4	Molybdän-Aluminiumoxid . . . . .	49
5.1.5	Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid . . . . .	49
5.2	Sol-Gel-Verfahren . . . . .	49
5.2.1	Lithium-Magnesiumoxid . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Screening</b>	<b>53</b>
6.1	Homogene Versuche . . . . .	53
6.2	Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator . . . . .	54
6.3	Lithiumdotierter Zirkonoxid-Katalysator . . . . .	58
6.4	Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator . . . . .	59
6.5	Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator . . . . .	61
6.6	Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator . . . . .	62
6.7	Zusammenfassung . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Versuche mit <math>\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}</math></b>	<b>66</b>
7.1	Spezifische Oberfläche . . . . .	66
7.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	70
7.3	Atomabsorptionsspektroskopie . . . . .	73
7.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	73
7.5	Aktivität . . . . .	74
7.6	Dauerversuch . . . . .	81
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>86</b>
A.1	BET . . . . .	86
A.2	XRD . . . . .	89
A.3	REM und EDX . . . . .	90
A.3.1	REM . . . . .	90
A.3.2	EDX . . . . .	93
A.4	AAS . . . . .	93
<b>B</b>	<b>Berechnung von reaktionstechnischen Größen</b>	<b>97</b>
B.1	Umsatz . . . . .	98
B.2	Ausbeute . . . . .	98
<b>C</b>	<b>Thermodynamische Gleichgewichtsrechnung</b>	<b>99</b>
<b>D</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>104</b>

<b>E Größenverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>110</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>112</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>118</b>

# Einleitung

Die Oxidative Kopplung von Methan (OKM) zu Ethen ist ein Verfahren zur stofflichen Nutzung von Erdgas bzw. dessen Hauptkomponente Methan. Es repräsentiert eine ganze Klasse von Einschnittverfahren, die sich gegenüber den klassischen Zweischnittverfahren zur Produktion chemischer Basisrohstoffe abheben. Hauptvorteil ist dabei der Wegfall eines energieintensiven Zwischenschrittes zur Erzeugung eines Intermediates. Meist handelt es sich hierbei um Synthesegas. Außerdem werden hierdurch die kurzkettigen Alkane ( $C_1 - C_4$ ) als chemische Basisrohstoffe erschlossen. Die angestrebten Produkte reichen von den entsprechenden Olefinen bis zu den Oxygenaten, welche wiederum in vielerlei Reaktionen Anwendung finden. Ein Überblick findet sich im Abschnitt 1.2.

## 1.1 Ethen

Ethen, mit der Summenformel  $C_2H_4$ , ist eine der wichtigsten Grundchemikalien in der organischen Chemie. Seine große Bedeutung hat es in den 40er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts erlangt, seitdem man es in den USA aus Abfallprodukten der Mineralölindustrie und aus Erdgas billig herzustellen begann. In den darauf folgenden Jahren hat Ethen das teurere Ethin als Grundbaustein vieler Synthesen fast vollständig verdrängt.

Aufgrund der Doppelbindung (s. Abbildung 1.1), die die chemischen Eigenschaften des Ethens bestimmt, ist es in einer Vielzahl von Polymerisations- und Additionsreaktionen einsetzbar. Andererseits ist Ethen weniger reaktiv als Ethin, somit sicherer und einfacher zu handhaben. Die Produktpalette des Ethens von den Einsatzstoffen bis zu den wichtigsten Folgeprodukten ist in Abbildung 1.2 zu sehen.

Aus diesen Produkten wird eine Vielzahl von Warengruppen hergestellt, ohne die unsere moderne Gesellschaft schwer vorstellbar ist. Das Spektrum reicht von Verpackungen über Teppiche und Gehäuse bis hin zu Kleidung und Medikamenten.



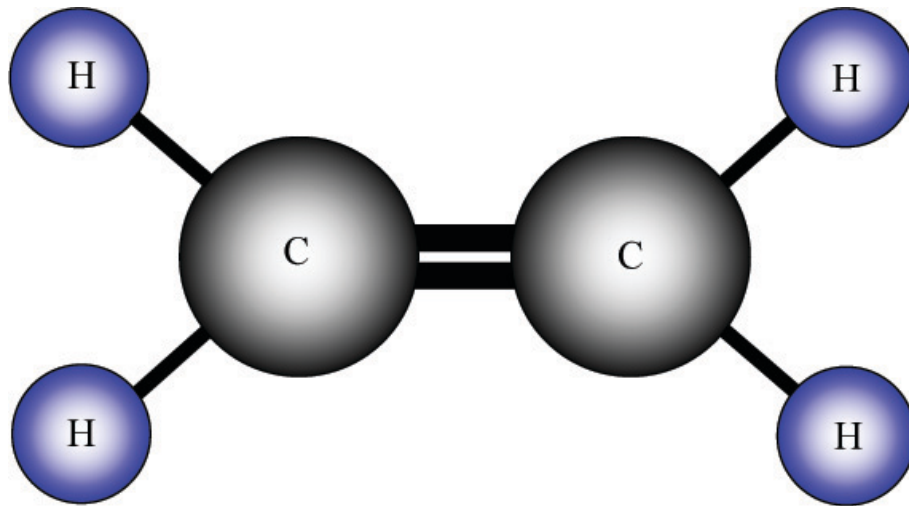


Abbildung 1.1: Strukturformel des Ethens

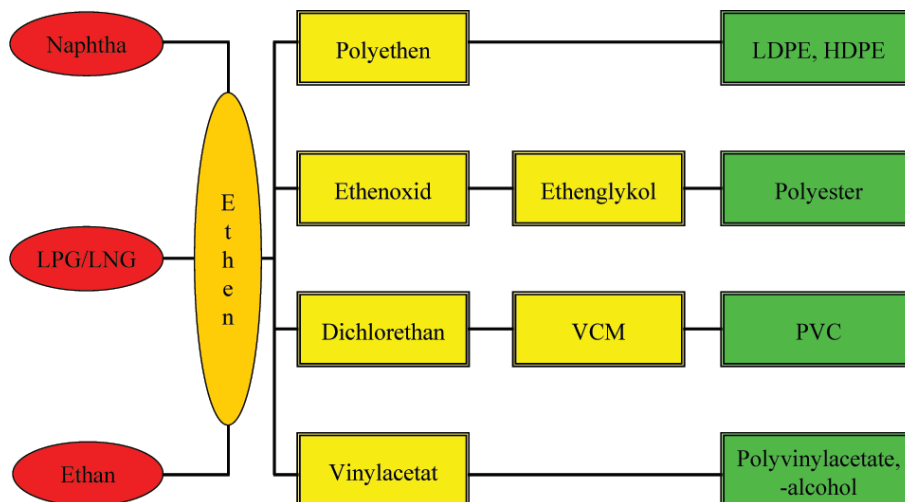


Abbildung 1.2: Stammbaum des Ethens

Seit der beginnenden kommerziellen Produktion im Jahre 1950 hat sich die Ethenindustrie zu dem wichtigsten Petrochemiezweig entwickelt. Ethen mit einer Produktionsmenge von 90,44 Mio. t im Jahr 2001 ist heute das wichtigste Primärprodukt der Petrochemie und zugleich ihr größter Einsatzstoff, egal unter welchem Gesichtspunkt man vergleicht: Umsatz, Menge oder kommerzielle Derivate. Die weltweite Produktionskapazität betrug im Jahr 2001 über 105 Mio. t [1]. Mehr als 180 Firmen weltweit stellen heutzutage Ethen her. Die steigende Nachfrage nach Ethen als Einsatzstoff für die unterschiedlichen Chemieprodukte, speziell die Polyethenchemie, hat den Verbrauch an Ethen noch weiter angetrieben. Schätzungen gehen davon aus, dass bis 2006 die Ethenkapazitäten auf ca. 131 Mio. t/a ansteigen werden [1].

Zwischen 1985 und 1996 wurde für die weltweite Ethennachfrage eine durchschnittliche Wachstumsrate von 5 % pro Jahr registriert. Seit dem sinkt die Wachstumsrate aufgrund geringerer Nachfrage in Asien, bedingt durch die Asienkrise im Jahre 1997. Die erwartete Wachstumsrate zwischen 2001 und 2006 liegt bei 4,2 % pro Jahr, was eine absolute Mengensteigerung von 90,44 Mio. t im Jahre 2001 auf 111,22 Mio. t im Jahre 2006 bedeutet.

Die weltweit gemittelte Kapazitätsauslastung der produzierenden Betriebe liegt bei 86 %, wobei die meisten Freiräume in Zentral- und Osteuropa angesiedelt sind. Der weltweit größte Produzent ist DOW CHEMICAL mit einer Produktionsmenge von 10,3 Mio. t im Jahre 2001 [2].

Da Ethen ein Rohstoff für viele hochwertige Produkte ist, kann die Nachfrage an dieser Chemikalie als qualitatives Maß für den Industrialisierungsgrad einer Volkswirtschaft herangezogen werden. Es liegt also auch auf der Hand, dass zur Aufrechterhaltung und Verbesserung unserer Lebensqualität die Versorgung mit Ethen sicher gestellt sein muss. Dies ist jedoch, nicht unmittelbar, aber auf mittlere Sicht, bezogen auf den status quo, problembehaftet, wie im Folgenden erläutert wird.

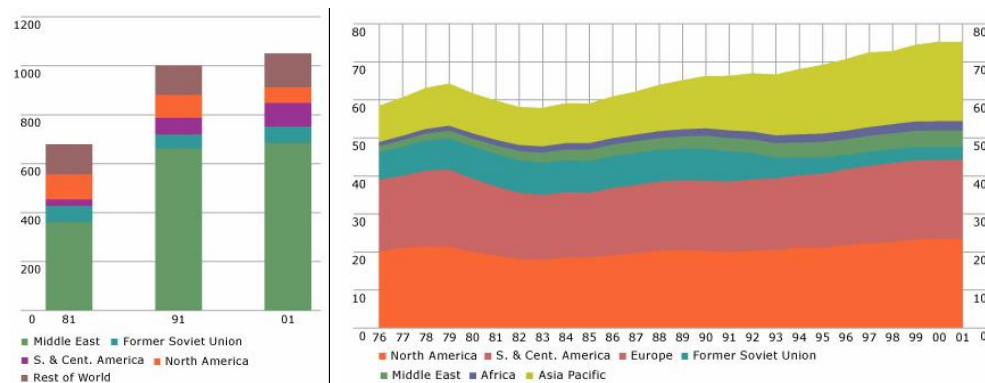
Dazu wird die aktuelle Versorgungslage bei den Ausgangsstoffen für die Ethensynthese betrachtet. Wie in Abbildung 1.2 zu sehen ist, handelt es sich dabei um Naphta, LPG (Liquified Petroleum Gas) und LNG (Liquified Natural Gas). Die beiden Erstgenannten werden als Fraktion der Rohölaufbereitung gewonnen. LNG erhält man durch Abtrennung der  $C_{2+}$ -Fraktion von Erdgas. Sinnvoll ist dies natürlich nur bei entsprechend angereichertem Erdgas, wie es z. B. oft in den USA gefördert wird.

Dabei lässt sich kein Vorzugsrohstoff erkennen. Vielmehr ergeben sich je nach regionaler Versorgungslage verschiedene Schwerpunkte. Eine relative Aufstellung der weltweiten Produktionskontingente mit der entsprechenden Aufschlüsselung nach den Einsatzstoffen ist Tabelle 1.1 zu entnehmen.

Daraus ergeben sich drei Hauptproduktionsregionen: Asien und Westeuropa, die vornehmlich Naphta als Rohstoff verwenden, und Nordamerika, wo zu 73 % LNG eingesetzt

Regionen	Einsatzstoffe				Anteil an Weltproduktion
	LNG	Naphta	LPG	Andere	
Afrika	33,0	23,0	0,0	44,0	1,1
Asien	5,6	86,4	8,0	0,0	28,8
Osteuropa	30,0	65,0	5,0	0,0	4,0
Mittlerer Osten	73,0	27,0	0,0	0,0	8,0
Nordamerika	73,0	15,0	7,0	5,0	30,9
Ozeanien	82,0	0,0	18,0	0,0	0,0
Lateinamerika	29,0	70,0	0,0	1,0	4,3
Westeuropa	25,0	63,0	7,0	5,0	22,5

Tabelle 1.1: Anteile der Einsatzstoffe an der Weltproduktion nach Regionen in %



(a) Sicher förderbare Erdölreserven in Milliarden Barrel  
 (b) Täglicher Verbrauch an Erdöl in Millionen Barrel

Abbildung 1.3: Zeitliche Entwicklung der Erdölreserven und des täglichen Verbrauchs weltweit Stand (2002) [3]

wird. Es ergeben sich zwei Probleme bezüglich der zukünftigen Versorgung mit diesen Ausgangsstoffen. Zum einen die Reichweite der entsprechenden Reserven und zum anderen der Zugang zu den Quellen, die sich zum Teil in politischen Krisenregionen befinden.

Zunächst werden jedoch einige Kalkulationen zur Reichweite der Reserven angedeutet. Dabei sind die Definitionen der Begriffe Reserve und Ressource zu beachten. Die hier dargestellten Betrachtungen beziehen sich auf die Reserven, die sich von den Ressourcen dahingehend unterscheiden, dass sie sicher und mit konventioneller Technik praktisch sofort abbaubar sind.

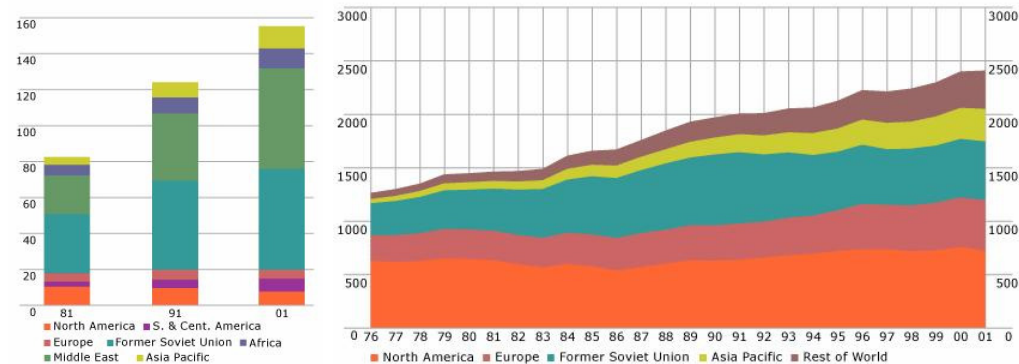
(a) Sicher förderbare Erdgasreserven in Billionen m<sup>3</sup>(b) Jährlicher Verbrauch an Erdgas in Milliarden m<sup>3</sup>

Abbildung 1.4: Zeitliche Entwicklung der Erdgasreserven und des jährlichen Verbrauchs weltweit Stand (2002) [3]

Die Ressourcen können dagegen nur unter Einsatz neuer Technologie und damit erheblicher Finanzmittel erschlossen werden. Im Bereich des Erdöls versteht man hierunter Ölschiefer oder Ölsande, aus denen der Rohstoff extrahiert werden muss. Beim Erdgas sind Gashydrate zu nennen, die aufgrund ihres Vorkommens in der Tiefsee schwer zugänglich sind.

Aus Abbildung 1.3 (a) geht hervor, dass noch eine Gesamtreserve an Erdöl von 1050 Milliarden Barrel verbleibt. Der tägliche Verbrauch ist aus Abbildung 1.3 (b) mit 75 Millionen Barrel abzulesen. Legt man diesen aktuellen Verbrauch zugrunde, ergibt sich eine Reichweite von 38 Jahren für Erdöl, wobei dieser Wert sicherlich durch zu erwartende globale Bedarfssteigerungen in den nächsten Jahren kleiner werden wird. Mit den entsprechenden Werten aus Abbildung 1-5 ist die momentane Reichweite für Erdgas mit 65 Jahren um fast 60 % größer.

Der zweite zu beachtende Aspekt bei der zukünftigen Versorgung mit Rohstoffen ist die Lage der Förderstätten. Etwa ein Drittel der weltweiten Gasvorkommen und ca. 65 % der weltweiten Ölvorkommen befinden sich im Nahen Osten, der seit langem eine Krisenregion ist (s. Abbildung 1.4 (a)). Ob und unter welchem Aufwand in Zukunft Handel mit dieser Region möglich ist, ist unbestimmt. Daher ergibt sich zwangsläufig die Notwendigkeit, alternative Rohstoffquellen zu erschließen. Das in dieser Arbeit behandelte Verfahren der Oxidativen Kopplung von Methan (OKM) ist eine solche Alternative. Nutzt es doch das Methan, die in den meisten Fällen größte Anteilskomponente des Erdgases.

Dieses Verfahren birgt noch einen weiteren Vorteil. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass bei kleineren Förderstätten, die zudem infrastrukturell schlecht erschlossen sind, das so genannte Remotegas (bei Ölförderung anfallendes Erdgas) mangels wirtschaftlicher Nutzungsmöglichkeit abgefackelt wird, entsteht durch OKM die Möglichkeit, lokal eine

Wertsteigerung durch Umwandlung des Methans in Ethen durchzuführen. Mit dem solchermaßen stofflich aufgewerteten Produkt ist auch eine ökonomische Nutzung möglich. Ein weiterer positiver Nebeneffekt wäre die Entlastung der Klimaproblematik der Erde. Der Gesamtanteil (bezogen auf die weltweite Förderung trocken) des abgefackelten Erdgases betrug in den Jahren 1987 bis 1994 zwischen vier und fünf Prozent [4].

## 1.2 C<sub>1</sub>-Chemie

Die heute übliche Darstellung von Petrochemikalien erfolgt über Steamcracken gesättigter Kohlenwasserstoffe (meist Naphta) und Abtrennung der Olefine und Aromaten. Diese werden in darauf folgenden Prozessschritten zu Zwischenprodukten wie Ethenoxid, Vinylchlorid, Ethanol, Acrylnitril usw. umgewandelt. Entsprechende Crackanlagen haben Kapazitäten von bis zu einer Million Tonnen pro Jahr, wofür Investitionen von über einer Milliarde Euro notwendig sind.

Es mehren sich die Bestrebungen, diesen kapital- und energieintensiven Weg über das Cracken zu vermeiden. Das erklärte Ziel ist die Darstellung von Zwischenprodukten direkt aus den preisgünstigeren Alkanen. Eine Übersicht der Möglichkeiten findet sich in [4–10]. Neben der OKM werden hier Partialoxidationen zu Methanol, Formaldehyd, Essigsäure, Acrylsäure und sogar Synthesegas aus Methan aufgeführt. Eine weitere Anwendung ist die Dehydrierung von Ethan und Propan zu deren Olefinen. Auch finden sich Ammoxidationsreaktionen wie vom Propan zum Acrylnitril.

Bislang ist es jedoch nur in wenigen Fällen gelungen, ein großtechnisches Verfahren zu realisieren. Beispiele hierfür sind die Produktion von Maleinsäureanhydrid und Essigsäure aus Butan und die Synthese von Acrylnitril aus Propan. Noch in der Entwicklung befinden sich die Verfahren zur Herstellung von Essigsäure aus Ethan (Union Carbide), Acrylsäure aus Propan (Rohm und Haas, Mitsubishi, BP Amoco Chemicals) und Methacrylsäure aus i-Butan (Sumimoto, Mitsubishi, Asahi) [5].

Im Fall der OKM steht die industrielle Umsetzung noch immer aus. Grund hierfür ist die nicht zufrieden stellende Raum-Zeit-Ausbeute, die momentan erzielt werden kann. Die bislang entwickelten Katalysatoren sind noch nicht gut genug, um die OKM ökonomisch gegen die etablierten Ethen-Synthese-Routen platzieren zu können. Die Schwelle ist jedoch fließend und mit verbesserten Katalysatoren und zu erwartenden steigenden Rohstoffpreisen kann sich das Verhältnis eventuell umkehren. Eine Verfahrensbeschreibung der OKM findet sich im Kapitel 2 Wissenschaftlicher Kenntnisstand.

## Wissenschaftlicher Kenntnisstand

Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, erfährt die OKM große Aufmerksamkeit hinsichtlich des Potenzials als Quelle für Ethen. Dabei ist das Reaktionssystem in vielen Arbeiten untersucht worden, so dass ein relativ gesicherter Kenntnisstand darüber besteht, welche Teilprozesse stattfinden und welche davon limitierend sind. Es gilt als allgemein anerkannt, dass es sich hierbei um einen verzweigten Kettenmechanismus handelt, der durch einen Katalysator beschleunigt wird. In den folgenden Abschnitten finden sich Informationen zum Reaktionsmechanismus und den bisher getesteten Katalysatoren. In jüngerer Zeit (ab Mitte der 1990er Jahre) wurde vermehrt an Reaktorkonzepten und -betriebsweisen geforscht, da diesem Bereich mehr Verbesserungspotenzial zugesprochen wird. Unabhängig von eingesetztem Katalysator und Reaktor hat sich für die OKM ein Prozessschema etabliert, das auch schon in einigen wenigen Pilotanlagen realisiert wurde. Diese Aspekte werden ebenfalls in eigenen Abschnitten im weiteren Verlauf behandelt. Insgesamt gesehen konnte jedoch bislang kein Durchbruch hinsichtlich reiner technischer Anwendung erreicht werden. Die erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten sind noch immer nicht zufrieden stellend.

### 2.1 Mechanismus

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Oxidativen Kopplung von Methan um einen Mechanismus, bei dem Oberflächenreaktionen mit Kettenreaktionen in der Gasphase interagieren. Bereits 1936 wurde für die Totaloxidation von Methan ein vergleichbarer Mechanismus vorgestellt [11].

Wesentliche Teilschritte im hier betrachteten Fall sind die Aktivierung des Methans am oxidierten Katalysator durch Aufbrechen einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung, die Rekombination der dabei gebildeten Methylradikale in der Gas-Phase zu Ethan und die Regenerierung der aktiven Zentren an der Oberfläche durch adsorbierenden und dissoziierenden Sauerstoff.

Zusätzlich treten bei diesen Reaktionen unerwünschte Produkte auf, wie die Kohlenoxide bei der Totaloxidation des Methans oder der gebildeten C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe. Die beiden Reaktionszweige, selektiv und nicht-selektiv, stehen miteinander in Konkurrenz.

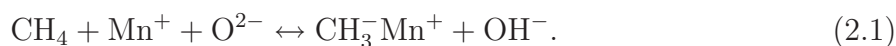
### 2.1.1 Methanaktivierung

Die Bedeutung der initiiierenden Methanaktivierung ist in vielen Arbeiten untersucht und beschrieben worden [12–15]. Man geht davon aus, dass durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entweder homolytisch [16,17] oder heterolytisch über ionisches Methyl [18] Methylradikale gebildet werden. Für den mit Lithium dotierten Magnesiumoxid-Katalysator wird allgemein eine Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>-Gruppe als aktives Zentrum angenommen. Der Nachweis, dass tatsächlich die Methylradikale zur Kopplungsreaktion beitragen, ist in mehreren Veröffentlichungen erbracht worden [17, 19–21].

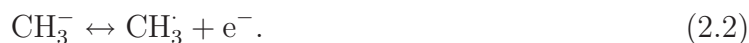
Bei diesen Versuchen kommt eine Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS) im Zusammenhang mit isopenmarkierten Edukten zum Einsatz. Die Untersuchung der reversiblen Methanaktivierung steht dabei im Vordergrund. Hierbei wird eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung aufgebrochen und wieder verbunden. Das resultierende Methan desorbiert in die Gasphase. Mischungen aus CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> werden zusammen mit Sauerstoff über einen OCM-Katalysator gegeben und die Edukte sowie die möglichen Produkte CH<sub>3</sub>D, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und CHD<sub>3</sub> detektiert. Unmittelbar nach Start der Experimente wird bemerkt, dass hauptsächlich ein singulärer Austausch stattfindet. Es resultieren also vorwiegend CH<sub>3</sub>D und CHD<sub>3</sub>. Unterstützt wird diese Annahme durch Experimente im TAP-Reaktor (Temporal Analysis of Products) an MgO und Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren [22]. In diesem Fall wird bei UHV-Bedingungen ein Puls von CD<sub>4</sub> auf einen Katalysator geleitet. Im Produktspektrum findet sich hauptsächlich CHD<sub>3</sub>, andere H-D-Kombinationen sind nicht erkennbar. Die Wasserstoffatome sind auf OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, die vor Beginn des Pulsexperimentes dort aufgebracht werden. Somit kann als gesichert gelten, dass tatsächlich Methylradikale das primäre Produkt einer solchen Methanaktivierung sind.

#### Heterolytische Spaltung

Aufbauend auf Untersuchungen zur reversiblen Methanaktivierung [22] wird die Bildung von Methyl-Anionen (CH<sub>3</sub><sup>-</sup>) an der Oberfläche unter Einbeziehung einer basischen O<sup>2-</sup>-Gruppe wie folgt angenommen:



Damit dieses auf der Oberfläche gebildete Methyl-Anion zum Methyl-Radikal gewandelt werden kann (Gleichung 2.2), muss es mit einem Elektronen-Akzeptor reagieren:





Als Elektronen-Akzeptor können nach [20] koordinativ ungesättigte Kationen (wie z. B. im Falle des mit Lithium dotierten Magnesiumoxids) auftreten. Möglich sind aber auch bei Oxiden mit mehreren Oxidationsstufen entweder die Metall-Ionen selbst oder Kristallgitter-Defekte.

Weitere Unterstützung erfährt die Theorie der heterolytischen Spaltung durch die Arbeitsgruppe von Maitra [18], die ein Screening über einen sehr weiten Bereich verschiedener Materialien durchgeführt haben. Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass vorwiegend basische Katalysatoren für die OKM wirksam sind. Im Zuge dieser Untersuchungen haben sie folgenden Radikalbildungsmechanismus postuliert, der auf Gleichung (2.1) aufbaut. Hier wird eine Aktivierung des Methyl-Ions durch molekularen Sauerstoff angenommen:



Jedoch wird dieser Theorie, und damit der heterolytischen Spaltung, aus dreierlei Gründen wenig Wahrscheinlichkeit zugesprochen. Unstrittig ist der Zusammenhang zwischen basischem Charakter und katalytischer Aktivität. Allerdings fällt als Erstes auf, dass die Argumente, die gegen das homolytische Spalten sprechen, aus Experimenten resultieren, die bei anderen als den OKM-Bedingungen durchgeführt wurden [23]. Außerdem stützen sie sich auf indirekte Schlussfolgerungen, die aus theoretischen Rechnungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für eine Wasserstoff-Abspaltung gewonnen wurden [24]. Zweitens treten Ungereimtheiten auf im Zusammenhang mit der Untersuchung des Kinetischen Isotopen Effektes (KIE) [25]. Demzufolge müsste, bei Annahme einer Folgereaktion, Gleichung (2.1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Dies widerspricht aber der in diesen Experimenten gefundenen Erkenntnis, dass es sich bei Gleichung (2.1) um eine schnelle Gleichgewichtsreaktion handeln soll. Tatsächlich kommt es bei OKM-Bedingungen (Temperaturen bis 1073 K) zu einem Verschwinden des KIE, mindestens jedoch zu einer Überlagerung mehrerer Reaktionen, da es sich hier um ein komplexes Reaktionsnetzwerk handelt. Viel gewichtiger ist allerdings das dritte Argument, das sich auf die Radikalbildung in Gleichung (2.3) bezieht. Hier wird molekularer Sauerstoff in der Gasphase als Reaktionspartner angenommen. Die Experimente im TAP-Reaktor zeigen jedoch eine Zeitversetzung zwischen dem Umsatz des Methans und der Bildung von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen [22]. Dies deutet unweigerlich auf Zwischenschritte hin, die zur Aktivierung des Sauerstoffes notwendig sind. Sauerstoff aus der Gasphase scheidet somit als Reaktionspartner aus. Neuere Arbeiten zu diesem Thema lassen diese Erkenntnis in die Reaktorgestaltung mit einfließen.

### Homolytische Spaltung

Da die Gültigkeit der Theorie der heterolytischen Spaltung mit vielen Zweifeln betrachtet wird, findet die Theorie der homolytischen Spaltung immer mehr Akzeptanz. Bereits in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts aufgestellt [26], mehrten sich die Hinweise, dass die Methanaktivierung nach folgendem Schema abläuft:





Wie bereits im Abschnitt Methanaktivierung erwähnt, ist das aktive Zentrum eine  $\text{O}^-$ -Gruppe am Katalysator (Gleichung 2.4). Die Methyl-Radikale entstehen unter Bildung von adsorbierten Hydroxid-Ionen. Aus diesen formiert sich unter Abgabe von Wasser ein Superoxid-Sauerstoff-Anion (Gleichung (2.5)), welches im weiteren Verlauf unter Einbeziehung von Gasphasen-Sauerstoff wieder zum aktiven Zentrum gewandelt wird (Gleichung (2.6)). Der Regenerationszyklus des Katalysators ist somit geschlossen. Da es sich hierbei um einen wichtigen Teilschritt handelt, wird in einem gesonderten Abschnitt auf diese Reaktion eingegangen.

### Methanadsorption

Es gilt als sicher, dass bei OKM-Bedingungen (oberhalb 923 K) keine nennenswerte Bedeckung des Katalysators mit Methan erfolgt. Belegt wird dies durch instationäre isoto-penmarkierte Experimente [27–29], bei denen keinerlei Retention beobachtet werden kann. Ergebnisse aus ähnlichen Versuchen am TAP-Reaktor decken sich mit dieser Erkenntnis [22, 30]. Hierbei werden aufgeprägte Methan-Pulse am Reaktorausstritt unverändert wieder gefunden. Das bedeutet, dass zur Aktivierung kein Methan auf der Oberfläche des Katalysators vorhanden sein muss. Genau das ist auch in Gleichung (2.4) postuliert worden. Der dort angenommene Eley-Rideal-Mechanismus erfährt also weitere Unterstützung.

### 2.1.2 Sauerstoffaktivierung

Es wird allgemein anerkannt, dass der Sauerstoff aus dem Reaktandengemisch in reversibler Wechselwirkung mit der Oberfläche steht. Dabei werden zwei verschiedene Sauerstoffspezies auf der Oberfläche unterschieden, zum Einen der Oberflächensauerstoff, der in den oberflächennahen Schichten gebunden wird, zum Anderen der stärker gebundene, sogenannte Gittersauerstoff, der im Volumen (Bulk-Phase) auftritt.

Beide Spezies beteiligen sich an der OKM. Dies wurde unter anderem durch Steady-state Isotopic Transient Kinetic Analysis-Experimente (SSITKA) in [31, 32] bestätigt. Jedoch führen sie zu unterschiedlichen Produkten. Der in der Bulk-Phase gebundene Gittersauerstoff begünstigt die Bildung von Methylradikalen, die, wie später zu sehen sein wird, maßgeblich notwendig sind für die Bildung von  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen, also dem gewünschten Produkt. Der Oberflächensauerstoff hingegen wird für die Bildung von Kohlenoxiden verantwortlich gemacht.

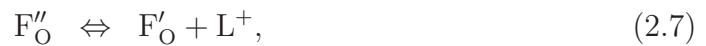
Die drei Sauerstoffspezies (Gas, Oberfläche, Gitter) stehen miteinander in Wechselwirkung. Dabei sind die Zeitkonstanten der Ad- und Desorptionsvorgänge auf der Oberfläche

kleiner, als die bei der Wechselwirkung von Oberflächen- mit Gittersauerstoff. Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert also zunächst als Oberflächensauerstoff auf dem Katalysator und geht von dort als Gittersauerstoff in die Bulk-Phase.

Diese letzten Übergänge können durch Dotierungen begünstigt werden. So geschieht dies bei einem Lithium-Magnesium-Oxid-Katalysator weit schneller als bei einem reinen Magnesium-Oxid-Katalysator. Durch die Dotierung mit Lithium wird also die Mobilität des Gittersauerstoffs maßgeblich erhöht [31, 33].

Betrachtet man diese Vorgänge jedoch bei Reaktionsbedingungen [14], so bemerkt man einen merklichen Rückgang der Austauschprozesse zwischen Gas und Oberfläche sowie zwischen Oberfläche und Gitter (Bulk-Phase). Dies lässt auf konkurrierende Adsorptionsvorgänge schließen, an denen höchstwahrscheinlich Kohlendioxid beteiligt ist. Aktive Zentren werden hiervon besetzt und stehen somit nicht mehr für die Aktivierung von Sauerstoff zur Verfügung.

Wie in [17, 34] dargestellt, werden folgende Gleichungen für die Beschreibung der Gas-Oberflächen-Equilibrierung angegeben:



mit  $F''_O$  : Elektronenfreie Sauerstofffehlstelle  
 $F'_O$  : Sauerstofffehlstelle mit einem Elektron  
 $L^+$  : Positiver Ladungsträger.

Ausgehend von den Gleichungen (2.7 - 2.10) wird für die Gleichgewichtsreaktion zwischen Oberfläche und Volumen folgende Gleichung formuliert:



### 2.1.3 C<sub>2</sub>-Bildung

Bei der Bildung von Ethan herrscht Einigkeit in der Literatur. Es wird angenommen, dass Ethan als Primärprodukt bei der Rekombination zweier Methylradikale entsteht [26, 35–40]. Eine Erweiterung wird in [41] vorgenommen. Hier wird die direkte Reaktion von Methan mit einem Methylradikal postuliert:



Diese Annahme stützt sich auf gemessene Abhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeit von Ethan vom Partialdruck des Methans.

Auch die Frage, wo die Rekombination stattfindet, ob auf der Oberfläche oder in der Gasphase, ist unstrittig. In [16, 37, 42–44] wird zum Teil durch Isotopenexperimente nachgewiesen, dass die Radikale in der Gasphase rekombinieren.

Die Weiterreaktion von Ethan zu Ethen ist ebenfalls untersucht worden. Verschiedene experimentelle Strategien, wie Variation der Verweilzeit [41] oder Verwendung von isoto-  
penmarkierten Reaktanden [42, 43], führten zu dieser Erkenntnis, dass Ethen ein Folgepro-  
dukt von Ethan bei der OKM ist.

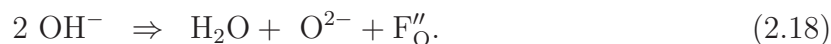
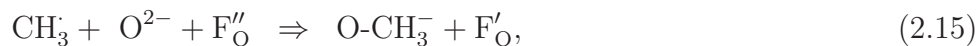
Als Hauptreaktionsort wird wiederum die Gasphase angenommen. Dort geht man von folgenden Bruttoreaktionsgleichungen aus:



Allerdings wird auch der heterogene Schritt über die Bildung eines Ethylradikals nicht ausgeschlossen. Dieser ist sogar relativ wahrscheinlich, betrachtet man die geringere Bin-  
dungsenergie von Ethan gegenüber Methan. Die katalytische Aktivierung des Ethans sollte  
aufgrund dessen möglich sein. In [14, 45, 46] ist diese These auch experimentell nachgewie-  
sen worden. Die Bildung von Ethen aus Ethan findet also sowohl in der Gasphase, als auch  
an der katalytischen Oberfläche statt.

### 2.1.4 Kohlenoxidbildung

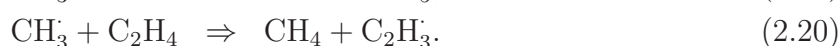
Für die Kohlenoxidbildung werden verschiedene mögliche Wege diskutiert. Zunächst wird  
die Bildung von Kohlendioxid aus Methylradikalen an der Oberfläche betrachtet. Dabei  
werden folgende Gleichungen postuliert [35, 37, 43, 44, 47]:



Vom hierbei gebildeten  $\text{CO}_2$  ist bekannt, dass es unter Bildung kurzlebiger Karbo-  
natspezies auf der Oberfläche Wechselwirkungen mit dem Katalysator eingeht, bevor es  
endgültig in die Gasphase desorbiert. Diese Oberflächenkarbonate können experimentell  
nachgewiesen werden [48].

Da es sich hierbei um eine Oberflächenreaktion handelt, schließen einige Autoren daraus, dass die Kohlendioxidbildung um so geringer sein sollte, je kleiner die Katalysatoroberfläche ist [35, 47].

Als weiterer möglicher Bildungsweg von Kohlenoxiden wird die Weiterreaktion von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen über das CO bis zum CO<sub>2</sub> angesehen. In [44] wird folgendes System diskutiert:



Das hierbei gebildete Ethylradikal reagiert weiter nach folgendem Schema:



Das entstandene Kohlenmonoxid kann zu Kohlendioxid weiterreagieren, allerdings besteht noch keine Klarheit, ob dies bevorzugt homogen oder heterogen verläuft.

Eine weitere Quelle für Kohlenoxide sind homogene Reaktionen in der Gasphase. Da hierbei jedoch vornehmlich CO gebildet wird, bei katalytischen Messungen jedoch vermehrte Anteile an CO<sub>2</sub> messbar sind, wird der katalytischen Oberfläche eine wichtige Rolle bei der Bildung von Kohlendioxid zugeschrieben. Dieser Teilschritt bedarf jedoch noch der Klärung.

### 2.1.5 Zusammenfassung

Insgesamt lässt sich der katalytische Zyklus wie in Abbildung 2.1 darstellen. In dieser Darstellung sind allerdings die Bildung von Kohlenoxiden und die Weiterreaktion von Ethan zu Ethen nicht mit aufgenommen.

Aus den bisherigen Erkenntnissen kann die These extrahiert werden, dass eine möglichst hohe Anzahl an aktiven Zentren die Bildung von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen begünstigen kann. Der Umkehrschluss ist bereits in Abschnitt 2.1.4 erfolgt. Hier wird angenommen, dass eine möglichst geringe Fläche die unerwünschte Bildung von Kohlenoxiden reduzieren kann.

Da Ethan aus Methylradikalen gebildet wird, ist das Maximierungspotenzial für Ethan offensichtlich. Ziel dieser Arbeit soll es demzufolge sein, zu untersuchen, ob durch entsprechende Maßnahmen die Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen erhöht werden kann. Die unmittelbar zu variierende Größe muss demnach die BET-Oberfläche der Katalysatoren sein. Das katalytische System ist dabei konstant zu halten. Erreicht werden soll dies durch Variation der Präparation.

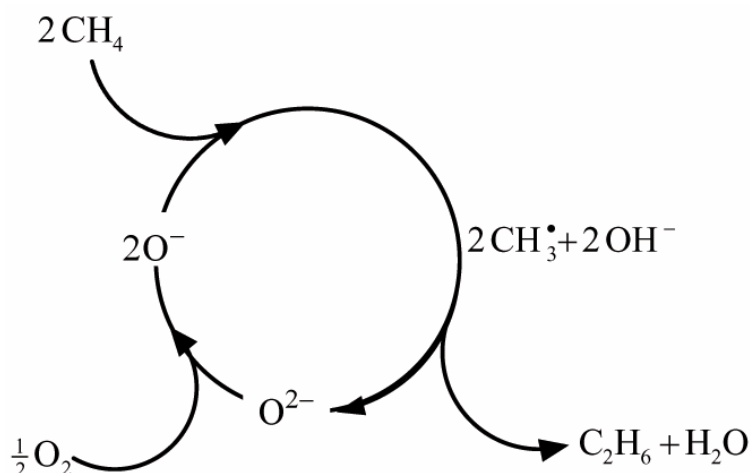


Abbildung 2.1: Katalytischer Zyklus bei der Oxidativen Methankopplung

## 2.2 Katalysatoren

Eine gute Zusammenstellung des bisher untersuchten Materialspektrums der verwendeten Katalysatoren ist in mehreren Übersichtsartikeln zusammengestellt worden [9, 19, 26, 35, 49, 50]. Die tatsächliche Anzahl der Publikationen liegt noch weit höher. Auf die Wichtigsten, weil umsatzstärksten Katalysatoren, wird im weiteren Verlauf eingegangen.

### 2.2.1 Katalysatoren auf der Basis von Schwermetalloxiden

Katalysatoren basierend auf den Oxiden von Blei, Wismut, Antimon, Zinn und Mangan wurden bei Temperaturen zwischen 873 und 973 K und einem Stoffmengenverhältnis  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 - 10 : 1$  in einem Quarz-Festbettreaktor getestet [51].

Die höchste Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Produkten wurde mit  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1023 K und einem  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ -Verhältnis von 10 : 1 erzielt. Bei einer Selektivität von 50 % wurden etwa 5 % Ausbeute gemessen [52].

### 2.2.2 Katalysatoren auf der Basis von Erdalkalimetalloxiden

Bessere Ergebnisse erreichten Lunsford et al. mit Erdalkalimetalloxiden, die mit Alkalimetallen dotiert waren. Bei der Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ -Katalysators mit 7 % Gewichtsanteil Li wurde bei 973 K eine  $\text{C}_2$ -Ausbeute von 19,4 % sowie eine  $\text{C}_2$ -Selektivität von 50 % erreicht, und zwar bei einem Ethen : Ethan-Verhältnis von 3 : 2. Die deutliche Verbesserung der Katalysatoreigenschaften ist nach Ansicht der Autoren auf die Dotierung mit Lithium zurückzuführen.

Allerdings fanden die Autoren bei diesen Katalysatoren unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen Instabilitäten bezüglich der Lithium-Dotierung. Während der Methanaktivierung wird LiOH gebildet (Gleichung 2.4), welches ab 993 K flüchtig ist. Der Katalysator würde demzufolge mit der Zeit an Lithium verarmen und seine Aktivität und Selektivität verlieren.

Bemerkenswerte Ausbeuten an C<sub>2</sub>-Produkten erzielten Aika et al. mit reinen Erdalkalimetalloxiden. Die Ausbeute- und Selektivitätszunahme ist nach Meinung der Autoren proportional zur Ordnungszahl der Erdalkalimetalle (BaO > SrO > CaO > MgO). Bei Verwendung von MgO wurde eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 4,4 % und eine Selektivität von 15,2 % erreicht. Mit BaO stieg die C<sub>2</sub>-Ausbeute auf 11,7 % und die C<sub>2</sub>-Selektivität auf 45,4 %. Die Carbonate von Ba und Sr stellten sich ebenfalls als geeignete Katalysatoren heraus. So wurde bei Verwendung von BaCO<sub>3</sub> bei 1073 K eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 18,2 % gefunden [53].

Der Einfluss der Dotierung mit einer dritten Komponente wurde ebenfalls untersucht. Bestimmte Elemente der Übergangsreihe wie z. B. Co, Mn, Fe als drittem Promotor hatten bei den angewandten Versuchsbedingungen eine positive Wirkung auf die C<sub>2</sub>-Ausbeute und Selektivität.

Auch ruft die Dotierung von Alkali- und Erdalkalimetalloxidkatalysatoren mit Seltenen Erden eine Verbesserung der Katalysatorleistung hervor. Über interessante Ergebnisse mit Ce/Li/MgO-Katalysatoren wird in [54,55] berichtet. Die Verwendung von CeO<sub>2</sub> als dritter Komponente bei einem Li<sub>2</sub>O/MgO-Katalysator brachte eine bemerkenswerte Erhöhung der C<sub>2</sub>-Ausbeute (20 %) sowie eine bessere Langzeitstabilität bei gleichen Versuchsbedingungen.

### 2.2.3 Katalysatoren auf der Basis von Oxiden der Seltenen Erden

Über Fortschritte bei der Entwicklung neuer Katalysatoren, basierend auf Oxiden der Seltenen Erden, wurde von Otsuka et al. berichtet [56]. In verschiedenen Versuchsreihen wurden die katalytischen Eigenschaften der Oxide von La, Ce, Pr, Nd, Sm, und Dy bei 873 - 923 K verglichen. Die besten Ergebnisse konnten mit Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt werden und zwar eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 11,6 % und eine C<sub>2</sub>-Selektivität von 87 %.

Die höchste C<sub>2</sub>-Ausbeute, die bisher bei kontinuierlicher Betriebsweise überhaupt erzielt werden konnte, wurde von Machida und Enyo beschrieben [57]. Bei Verwendung eines Ce/Sr/Yb-Oxid- Systems mit Perovskitstruktur gaben die Autoren eine C<sub>2</sub>-Ausbeute von 31,6 % an. Dieses Ergebnis konnte jedoch von anderen Autoren [36] nicht reproduziert werden.

# Grundlagen

## 3.1 Reaktionstechnische Grössen

Zur qualitativen und quantitativen Beurteilung der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen werden Kriterien benötigt. Diese Grössen sind der Umsatzgrad, die Ausbeute und die Selektivität [58]. Zur Beurteilung des Reaktors und der dazu gehörenden Betriebsbedingungen wird die Verweilzeit bzw. modifizierte Verweilzeit eingeführt [59].

### 3.1.1 Umsatz

Diese GröÙe ist ein MaÙ dafür, wieviel von einer eingesetzten Komponente durch eine chemische Reaktion gewandelt wird. Für den speziellen Anwendungsfall einer kontinuierlichen Betriebsführung ist dies der Quotient aus gewandeltem und zugeführtem Stoffmengestrom, jeweils bezogen auf eine Komponente  $i$ . Es gilt:

$$\alpha_i = \frac{{}^nQ_i}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}}} \quad (3.1)$$

mit  ${}^nQ_i$  : gewandelter Stoffmengestrom der Komponente  $i$

${}^n\Phi_{i,\text{ein}}$  : zugeführter Stoffmengestrom der Komponente  $i$ .

Bei stationärem Betrieb lautet die integrale Stoffmengebilanz für die Komponente  $i$ :

$$0 = {}^nQ_i + \sum {}^n\Phi_i. \quad (3.2)$$

Somit wird aus Gleichung (3.1):

$$\alpha_i = \frac{{}^n\Phi_{i,\text{ein}} - {}^n\Phi_{i,\text{aus}}}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}}} = 1 - \frac{{}^n\Phi_{i,\text{aus}}}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}}}. \quad (3.3)$$

Um den Umsatz tatsächlich berechnen zu können fehlt noch der Zusammenhang zwischen Gleichung (3.3) und der MessgröÙe. Als Ergebnis aus der gaschromatographischen

Analyse erhält man für die einzelnen Komponenten die entsprechenden Volumenanteile, aus denen der Stoffmengeanteil einer Komponente bestimmt werden kann. Folgende Gleichung stellt den Bezug her:

$${}^n\Phi_i = x_i {}^n\Phi_{i,\text{gesamt}}. \quad (3.4)$$

Damit wird aus Gleichung (3.3):

$$\alpha_i = 1 - \frac{x_{i,\text{aus}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}, \quad (3.5)$$

wobei  $x_{i,\text{aus}}$  und  $x_{i,\text{ein}}$  Messgrößen sind. Der letzte Faktor in Gleichung (3.5) kennzeichnet die Molzahländerung der Reaktion. Im Falle einer nicht molzahländernden Reaktion wäre der Umsatz direkt aus den Stoffmengeanteilen der Komponenten  $i$  am Ein- und Austritt bestimmbar. Hier muss jedoch noch der Ausdruck  $\frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}$  ermittelt werden.

Dazu wird die Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Damit deren Anwendbarkeit sichergestellt ist, muss zunächst Gewissheit darüber herrschen, dass auch tatsächlich alle kohlenstoffhaltigen Komponenten messtechnisch erfasst werden. In den Experimenten ist dies einerseits nachweisbar durch das Fehlen sichtbarer Kohlenstoffablagerungen am Katalysator bzw. an den Wänden der Versuchsanlage. Andererseits weist die Bilanz für alle hier dargestellten Experimente eine maximale Abweichung von 5 % auf. Dies wird hier als zufrieden stellend erachtet. Die in diesem Aufbau messbaren kohlenstoffhaltigen Spezies sind: Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethan und Ethen. Daraus resultiert die folgende Bilanz:

$${}^n\Phi_{\text{CH}_4,\text{ein}} = {}^n\Phi_{\text{CH}_4,\text{aus}} + {}^n\Phi_{\text{CO},\text{aus}} + {}^n\Phi_{\text{CO}_2,\text{aus}} + {}^n\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + {}^n\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}}. \quad (3.6)$$

Mit Gleichung (3.4) wird daraus:

$$x_{\text{CH}_4,\text{ein}} {}^n\Phi_{\text{ein}} = {}^n\Phi_{\text{aus}} (x_{\text{CH}_4,\text{aus}} + x_{\text{CO},\text{aus}} + x_{\text{CO}_2,\text{aus}} + 2 x_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + 2 x_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}}) \quad (3.7)$$

Für  $\frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}$  gilt also:

$$\frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}} = \frac{x_{\text{CH}_4,\text{ein}}}{(x_{\text{CH}_4,\text{aus}} + x_{\text{CO},\text{aus}} + x_{\text{CO}_2,\text{aus}} + 2 x_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + 2 x_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}})}. \quad (3.8)$$

Alternativ hierzu kann auch eine Stickstoffbilanz aufgestellt werden. Es gilt:

$${}^n\Phi_{\text{N}_2,\text{ein}} = {}^n\Phi_{\text{N}_2,\text{aus}}, \quad (3.9)$$

woraus nach einigen Umformungen für  $\frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}$  resultiert:

$$\frac{{}^n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{{}^n\Phi_{\text{gesamt,ein}}} = \frac{x_{\text{N}_2,\text{ein}}}{x_{\text{N}_2,\text{aus}}}. \quad (3.10)$$



Eingesetzt in Gleichung (3.5) erhält man somit die Berechnungsgleichung für den Umsatz einer Komponente  $i$  entweder mit der Kohlenstoffbilanz

$$\alpha_i = 1 - \frac{X_{i,\text{aus}}}{X_{i,\text{ein}}} \frac{X_{\text{CH}_4,\text{ein}}}{(X_{\text{CH}_4,\text{aus}} + X_{\text{CO},\text{aus}} + X_{\text{CO}_2,\text{aus}} + 2 X_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + 2 X_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}})} \quad (3.11)$$

oder mit der Stickstoffbilanz

$$\alpha_i = 1 - \frac{X_{i,\text{aus}}}{X_{i,\text{ein}}} \frac{X_{\text{N}_2,\text{ein}}}{X_{\text{N}_2,\text{aus}}}. \quad (3.12)$$

In den meisten Fällen ist in dieser Arbeit der Umsatz mit Gleichung (3.12) ermittelt worden, da die Berechnung am einfachsten ist. In einigen Fällen muss jedoch auf Gleichung (3.11) zurückgegriffen werden. Wichtig wird dies, wenn die Trennung der Komponenten Sauerstoff und Stickstoff nicht zufriedenstellend erfolgen kann. Die Bestimmung der kohlenstoffhaltigen Komponenten ist immer möglich.

### 3.1.2 Ausbeute

Die Ausbeute (engl. yield) gibt den Anteil der zugeführten Komponente  $i$  an, der zum Produkt  $j$  gewandelt wird. Da auch nicht äquimolare Reaktionen betrachtet werden, sorgt der Quotient der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  und  $\nu_j$  dafür, dass der Zahlenwert der Ausbeute im Intervall von Null bis Eins liegt. Bestimmt wird diese durch:

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{n\Phi_{j,\text{aus}}}{n\Phi_{i,\text{ein}}}. \quad (3.13)$$

Mit Gleichung (3.4) wird daraus:

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{X_{j,\text{aus}}}{X_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt},\text{aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt},\text{ein}}}. \quad (3.14)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.8) erhält man:

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{X_{j,\text{aus}}}{X_{i,\text{ein}}} \frac{X_{\text{CH}_4,\text{ein}}}{(X_{\text{CH}_4,\text{aus}} + X_{\text{CO},\text{aus}} + X_{\text{CO}_2,\text{aus}} + 2 X_{\text{C}_2\text{H}_4,\text{aus}} + 2 X_{\text{C}_2\text{H}_6,\text{aus}})}. \quad (3.15)$$

Es gilt:

$$\left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| = 2 \text{ für } j \in \{ \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6 \}$$

$$\left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| = 1 \text{ für } j \in \{ \text{CO}, \text{CO}_2 \}.$$

Auch hier kann wieder alternativ Gleichung (3.12) genutzt werden. Dann erhält man:

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{X_{j,\text{aus}}}{X_{i,\text{ein}}} \frac{X_{N_2,\text{ein}}}{X_{N_2,\text{aus}}} \quad (3.16)$$

mit:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| &= 2 \text{ für } j \in \{C_2H_4, C_2H_6\} \\ \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| &= 1 \text{ für } j \in \{CO, CO_2\}. \end{aligned}$$

### 3.1.3 Selektivität

Die Selektivität  $S_{ji}$  ist ein Mass dafür, wieviel des gewandelten Eduktes  $i$  zum betrachteten Produkt  $j$  reagiert. Dieser Ausdruck lässt sich leicht aus den bereits definierten Grössen Umsatzgrad und Ausbeute herleiten. Es gilt:

$$S_{ij} = \frac{y_i}{\alpha_i}. \quad (3.17)$$

### 3.1.4 Verweilzeit

Die Verweilzeit  $\tau$  ist ein Mass für die Aufenthaltsdauer einer Reaktandenmischung unter Reaktionsbedingungen. Die allgemeine Definition für einen homogenen Reaktor lautet:

$$\tau = \frac{V_{\text{gas}}}{v\Phi_{\text{gesamt}}} = \frac{V_{\text{gesamt}}}{v\Phi_{\text{gesamt}}}, \quad (3.18)$$

also das Verhältnis von freier Gasphase zu Gesamtvolumenstrom. Für den homogenen Reaktor ist das freie Gasvolumen gleich dem Gesamtvolumen. Um diese Grösse auf einen heterogenen Reaktor anwenden zu können, muss zunächst der Lückengrad  $\epsilon$  eingeführt werden, der den Anteil der freien Gasphase am Gesamtvolumen beschreibt:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{gesamt}}}. \quad (3.19)$$

Somit gilt für die Verweilzeit in einem heterogenen Reaktor:

$$\tau = \frac{\epsilon V_{\text{gesamt}}}{v\Phi_{\text{gesamt}}}. \quad (3.20)$$

### Modifizierte Verweilzeit

Im Bereich der heterogenen Katalyse ist es jedoch oft nicht sinnvoll mit volumenbezogenen Größen zu arbeiten. Der Bezug auf die eingesetzte Menge bzw. Masse Katalysator eröffnet einen besseren Einblick in die Betriebsparameter und hat sich für diese Art Problematik etabliert. Der Ausdruck  $\tau_{\text{mod}}$  wird modifizierte Verweilzeit genannt (Gleichung 3.21).

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V \Phi_{\text{gesamt}}}. \quad (3.21)$$

## Versuchsanlage

Mit der in Abbildung 4.1 gezeigten Versuchsanlage werden die hier beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. Diese Apparatur kann nach den drei wesentlichen Funktionsgruppen Gasdosierung, Reaktoreinheit und Gasanalytik unterteilt werden. Eine genaue Beschreibung findet sich in den folgenden Abschnitten. Der schematische Aufbau ist in den Abbildungen 4.2 bzw. 4.6 dargestellt.

Dort sind auch die Veränderungen dokumentiert, denen die Versuchsanlage im Laufe dieser Arbeit unterworfen wurde. Für anfängliche orientierende Versuche zur Katalysatorauswahl wird mit einem Methan-Sauerstoff-Gemisch als Edukt gearbeitet. In diesem Zusammenhang kommt auch ein durch einen Röhrenofen beheizbarer Rohrreaktor zum Einsatz. Im weiteren Verlauf wird die Gasdosierung erweitert, sodass auch mit einem Verdünnungsgas gearbeitet werden kann. Die Konfiguration des Ofens wird dahingehend geändert, dass der Temperaturgradient über der Schüttung minimal ist. Durch diese Maßnahmen muss selbstverständlich auch die Gasanalytik angepasst werden.

Die Leitungen in der gesamten Anlage sind aus verschiedenen Materialien gefertigt. Die fest verlegten Leitungen sind aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Da sich jedoch oft die Notwendigkeit ergibt, Gaswechsel durchführen zu können, sind einige Leitungen aus flexiblem Material gefertigt (Durchmesser 4 mm und 6 mm). Vornehmlich handelt es sich hierbei um Tygon®. Im Bereich des Ofens wird auch Teflon® eingesetzt, weil die dort vorherrschenden Temperaturen dies erfordern. Alle verwendeten Schlauchwerkstoffe sind bei den Betriebsbedingungen gasdicht und chemisch inert.

### 4.1 Gasdosierung

Auf der Versorgungsseite stehen Reingase und Gasgemische der Firma Messer-Griesheim in Druckgasflaschen bereit. Sie dienen sowohl als Edukte für die zu untersuchende Reaktion als auch zur Kalibrierung und zum Betrieb der Messtechnik. Eine Übersicht gibt Tabelle 4.1.



Abbildung 4.1: Bild der Versuchsanlage mit den Gruppen (von links nach rechts) Gasdosierung, Reaktoreinheit und Gasanalytik

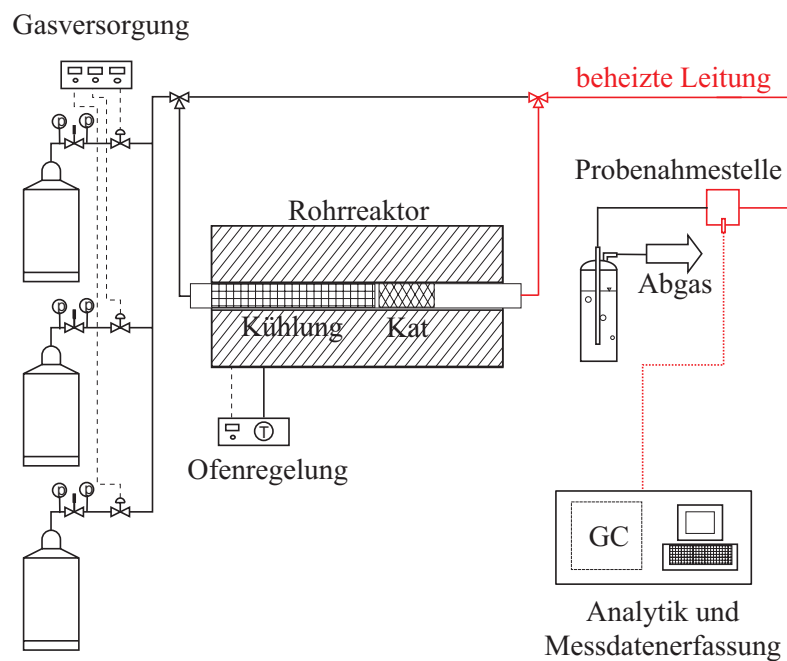


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage mit Rohrofen

Gase	Flaschen- volumen/l	Füll- druck/bar	Volumen- anteil/%	Reinheit
synthetische Luft	50	200		
O <sub>2</sub>			20	5.0
N <sub>2</sub>			80	5.0
Prüfgas	50	200		
CO			9,98	1.8
CO <sub>2</sub>			9,82	4.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			9,92	3.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			9,90	2.5
CH <sub>4</sub>			60,38	2.5
Methan	10	200		
CH <sub>4</sub>			100	2.5
Trägergas	50	200		
He			100	5.0

Tabelle 4.1: Flaschengase für Versuche und Kalibrierung

Gerät	Referenzgas	maximaler Volumenstrom/l h <sup>-1</sup>
1	CH <sub>4</sub>	10
2	CH <sub>4</sub>	30
3	N <sub>2</sub>	30
4	O <sub>2</sub>	5

Tabelle 4.2: Regelbereiche und -gase der verwendeten Mass-Flow-Controller (Volumenstrombereiche gelten bei Normbedingungen: 273,15 K und 1,01325 bar)

Das bei den Massflowcontrollern (MFC) zugrunde liegende Messprinzip beruht auf der Änderung des elektrischen Widerstandes eines vom Referenzgas umströmten Heizdrahtes. Da die Messkammer adiabatisch ausgeführt und die Wärmeleitfähigkeit der Referenzgases bekannt ist, kann die pro Zeiteinheit durch den Gasstrom aufgenommene Energiemenge berechnet werden. Daraus wird der Volumenstrom (bzw. Massestrom, je nach Formulierung der zugrundeliegenden Bilanz) ermittelt. Ausgabegröße auf der Anzeige ist dann der Volumenstrom oder wahlweise ein anteiliger Wert vom Gesamtmessbereich in Prozent. Wahlweise kann auch die analoge Schnittstelle zur elektronischen Weiterverarbeitung der Soll- und Istwerte herangezogen werden. Die dort anliegenden Werte liegen im Intervall von 0 bis 5 V.

Über Druckminderer gelangen die Gase in die angeschlossenen Dosiereinrichtungen. Es handelt sich hierbei um Mass-Flow-Controller (MFC) vom Typ F-201C-FA-33V der Firma Bronkhorst High-Tech B.V. Sie sind für unterschiedliche Gase und Regelbereiche ausgelegt (s. Tabelle 4.1) und arbeiten mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,8 \%$  vom Messwert und  $\pm 0,2 \%$  vom Endwert. Von der gleichen Firma stammt das elektronische Steuergerät vom Typ E-7200-AAA, welches mit drei Kanälen ausgerüstet ist und somit drei Gasströme gleichzeitig dosieren lässt. Auf der Anzeige der Steuereinheiten sind jederzeit Soll- und Istwert ablesbar. Für Methan sind zwei MFC vorhanden. Ursprünglich stand nur ein MFC zur Verfügung (Messbereich  $30 \text{ l h}^{-1}$ ). Für einige Anwendungen ist dies aber nicht ausreichend, da die Abweichung auch prozentual vom Endwert auftritt und somit speziell kleine Gasströme nur ungenau dosiert werden können.

Für den Betrieb der MFC ist laut Herstellerangaben direkt stromabwärts ein Puffervolumen vorzusehen. Bei den hier verwendeten Geräten muss es mindestens 10 ml betragen. Auch sollen unmittelbar im Anschluss an die MFC keine starken Querschnittsverengungen oder Leitungsknicke auftreten. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wird an jeden Regler ein 40 cm langes Schlauchstück (Tygon®) mit einem Durchmesser von 6 mm angebracht. Das daraus resultierende Puffervolumen ist mit 11,3 ml ausreichend groß dimensioniert. Auf korrekte Verlegung ist zu achten. Zur Mischung werden die Schläuche mit Y-Verbindern zusammengesteckt. Dadurch können der Mischvorgang begünstigt und strömungsdynamische Abschnürungen eines Gasstromes vermieden werden. Entsprechende Versuche mit T-Stücken als Verbinder liefern nicht zufrieden stellende Ergebnisse, so dass dann eingestellte Mischungsverhältnisse durch die Analytik nicht bestätigt werden konnten.

## 4.2 Reaktoreinheit

Der Reaktor zur Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren ist als Rohrreaktor mit Festbettschüttung ausgeführt. Für die Messungen wird er isotherm und stationär betrieben. Im Laufe dieser Arbeit wird jedoch mit zwei verschiedenen Ausführungen gearbeitet.

### 4.2.1 Konventionell beheizter Rohrreaktor

Zuerst wird ein horizontal angeordneter, elektrisch beheizter Röhrenofen verwendet (siehe Abbildung 4.2). Dieser wird für orientierende Versuche zur Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystems eingesetzt. Die an diesem Ofen gemachten Erfahrungen fließen dann in die Konstruktion und den Betrieb der zweiten Ausführung ein.

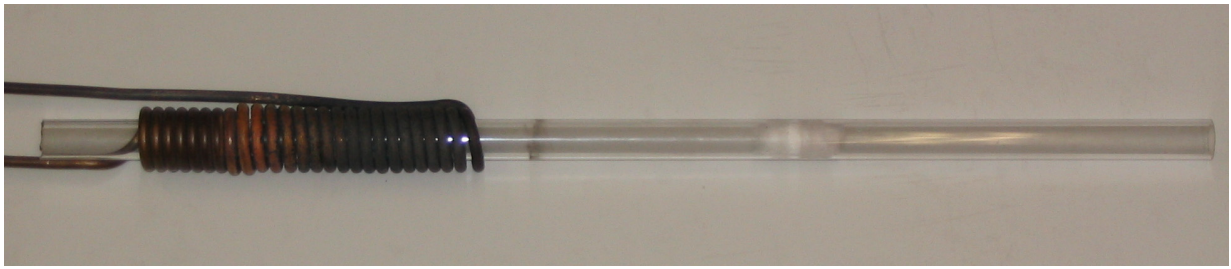


Abbildung 4.3: Rohrreaktor aus Quarzglas mit katalytischer Schüttung und gewickelter Kühlung

Beim Design einer solchen Anlage für diesen Anwendungsfall ist darauf zu achten, dass eine möglichst kurze Verweilzeit  $\tau$  des Gasstromes in der beheizten Zone realisiert wird. Da es sich sowohl beim Edukt- wie auch beim Produktgas u. a. um ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff handelt, ist prinzipiell die Möglichkeit einer unerwünschten Vor- oder Nachoxidation gegeben. Um diesen Effekt zu minimieren, muss die Verweilzeit minimiert werden.

Auf diese Problematik angewandt, bedeutet dies, dass vor und nach der Katalysatorschüttung ein möglichst steiler Temperaturgradient eingestellt werden muss. Gleichzeitig soll aber im Bereich der katalytischen Schüttung eine isotherme Zone vorherrschen. Um dies zu erreichen, wird eine Kühlung verwendet. Dabei handelt es sich um eine 120 mm lange Kupferrohrschlange, die an der Einlaufseite um das Quarzglasrohr gewickelt wird (siehe Abbildung 4.3). Das Kupferrohr hat einen Außendurchmesser von 4 mm und wird mit Wasser gespült. Das Wasser hat eine Vorlauftemperatur von 283 K bei einem Strom von  $10 \text{ l h}^{-1}$ . Der Rohrofen ist ein Selbstbau und besteht aus einem beheizten Keramikrohr (Innendurchmesser 30 mm; Länge 300 mm). Die maximale Heizleistung beträgt 1500 W. Das Quarzglasrohr, das die katalytische Schüttung aufnimmt hat eine Länge von 400 mm und einen Innendurchmesser von 11 mm. Die Schüttung im Rohr hat eine Länge von 20 mm und wird durch Quarzwatte auf beiden Seiten fixiert.

In Abbildung 4.4 ist der Vergleich zweier Betriebsmodi des Ofens zu sehen. Beide Linien stellen den Temperaturverlauf über der Lauflänge des Ofens dar. Bei der Linie mit der Kennzeichnung „gekühlt“ ist die Kühlschlange in Betrieb. Die Linie „ungekühlt“ ist die Referenz für den Betrieb ohne Kühlung. Der Reaktor wird von links nach rechts mit Luft gespült. Der Eintritt ist bei 0 cm. Es wird mit einem Ni-CrNi-Thermoelement im Zentrum des Rohrreaktors gemessen.

Zunächst fällt auf, dass in keinem der betrachteten Fälle die Regeltemperatur erreicht wird. Die Abweichung beträgt 37 K im gekühlten und 17 K im ungekühlten Fall. Es ist also in keinem Fall die Regeltemperatur gleich der tatsächlichen Temperatur im Rohrreaktor. Darüber hinaus wird aber auch der Einfluss der Kühlung deutlich. Es wird ein wesent-



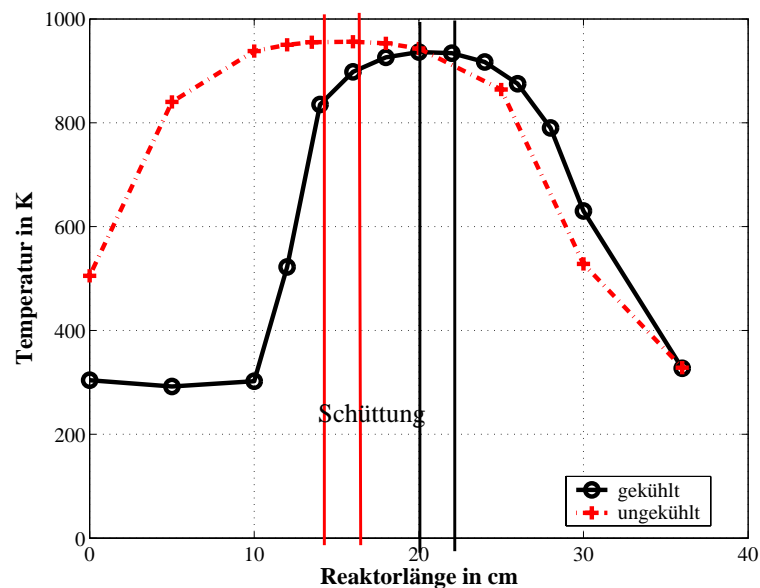


Abbildung 4.4: Vergleich Reaktor gekühlt, ungekühlt.  $T_{\text{Regel}} = 973 \text{ K}$ ;  $V\Phi_{\text{Luft}} = 10 \text{ lh}^{-1}$

lich steilerer Temperaturgradient erreicht, der es ermöglicht, den Gasstrom auf einer etwa 50 % kürzeren Lauflänge auf Betriebstemperatur aufzuheizen. Dadurch wird die Verweilzeit der Edukte in der heißen Zone halbiert. Die isotherme Zone ist je nach Betriebsmodus etwas weiter stromabwärts zu finden. Die maximale Abweichung der Temperatur auf der Schüttungslänge beträgt in beiden Fällen bis zu 3 K. Die Reaktoreinheit wird für alle orientierenden Versuche gekühlt betrieben.

Dieser Aufbau gilt für die orientierenden Versuche als zufriedenstellend. Für die weitergehenden Untersuchungen sind jedoch einige Nachteile zu beseitigen. Als problematisch haben sich folgende Aspekte erwiesen:

- Regeltemperatur,
- Isothermie und
- Kurzschlussströmung.

Wie oben erwähnt, beträgt die Abweichung der im Rohrinne gemessenen Temperatur von der Regeltemperatur 37 K. Dies gilt nur für eine eingestellte Regeltemperatur von 973 K. Für andere Regeltemperaturen stellen sich andere Abweichungen ein. Soll der Einsatz einer Temperaturmessstelle im Rohr vermieden werden, was aus Gründen der Strömungsmechanik sinnvoll ist, muss eine Möglichkeit geschaffen werden, beide Temperaturen anzugleichen.

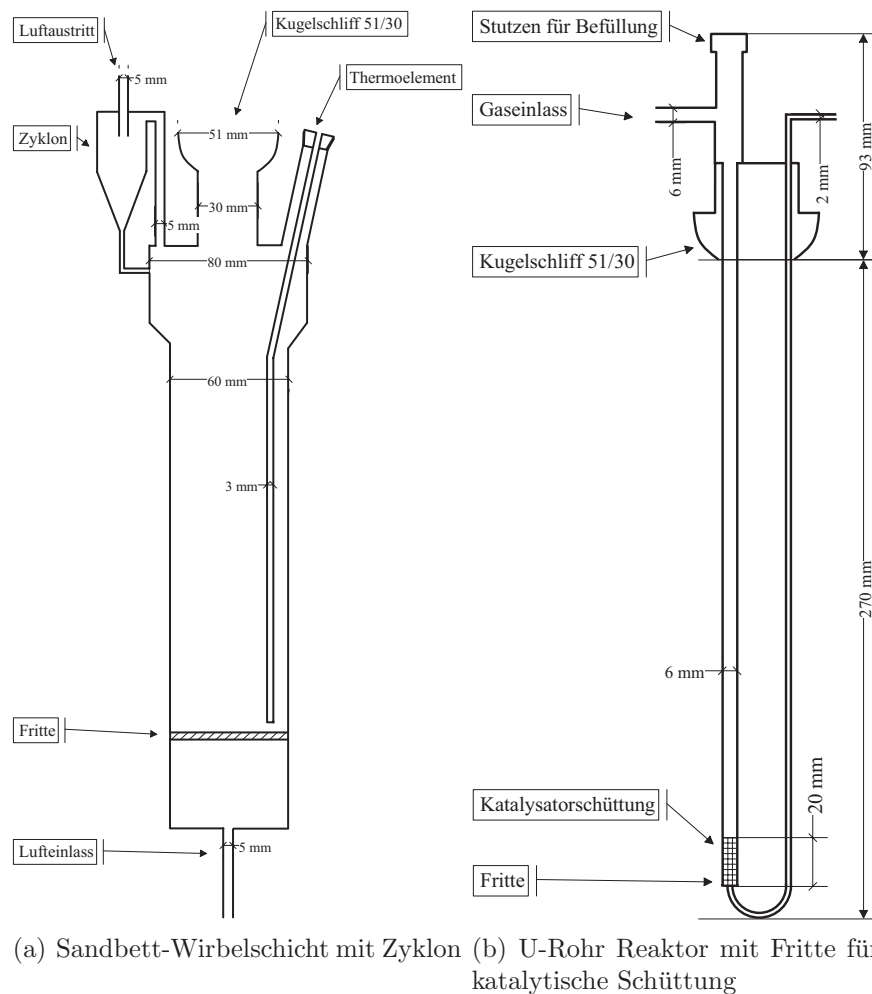


Abbildung 4.5: Skizze der Komponenten des Wirbelkammerreaktors

Auch bedarf die Streuung der Temperatur entlang der Schüttungslänge der Verbesserung. Auf einer Länge von 20 mm ändert sich die Temperatur um bis zu 3 K. Für die Annahme der Isothermie ist dies jedoch unakzeptabel und muss daher geändert werden.

Ein weiterer Nachteil bei diesem Aufbau ist die Möglichkeit von Kurzschlussströmungen. Bedingt durch die horizontale Einbaulage des Reaktors im Ofen besteht die Möglichkeit, dass sich die Schüttung absetzt und der Eduktstrom an der Oberseite des Katalysators vorbeiströmt. Die Kontaktzeit zwischen Gas und Festkörper (Verweilzeit) wird somit geringer. Die erzielbaren Ergebnisse hinsichtlich Umwandlung von Edukten werden schlechter und sind nicht repräsentativ für den eingesetzten Katalysator.

### 4.2.2 Reaktor mit Wirbelkammerbeheizung

Um diese Punkte zu verbessern, ist ein Rohrreaktor mit einer Sand-Wirbelkammer-Heizung eingesetzt worden. Der Aufbau der Gesamtanlage ändert sich dadurch nur unwesentlich, da nur die Reaktoreinheit ausgetauscht wird (siehe Abbildung 4.6). Damit keine Leerräume oberhalb der Katalysatorschüttung auftreten können, wird eine vertikale Ausrichtung für das Reaktionsrohr gewählt. Dadurch wird der gesamte Rohrquerschnitt ausgefüllt.

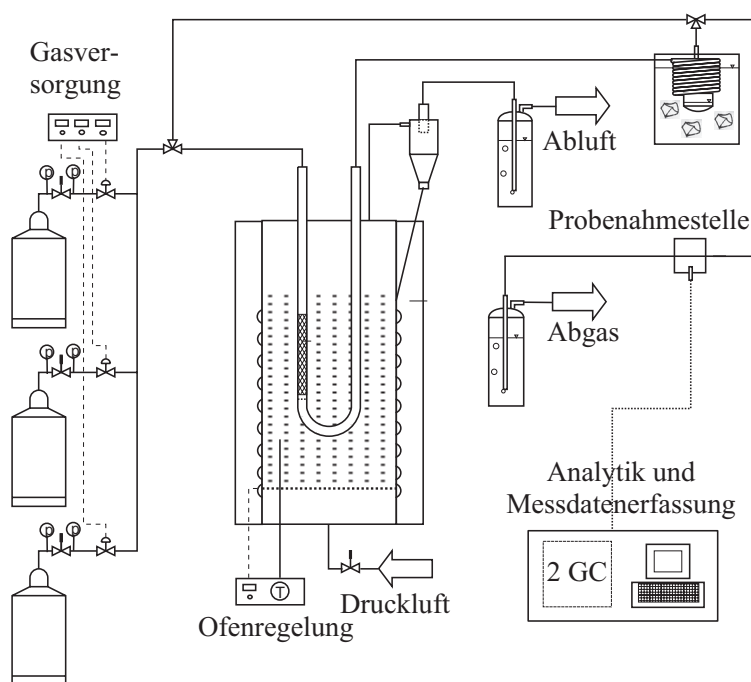


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage mit Wirbelkammerreaktor

Der Reaktor ist vollständig aus Quarzglas gefertigt und besteht aus zwei Teilen (s. Abbildung 4.5). Der innere Reaktor (Abbildung 4.5 (b)) ist als U geformt. Gasein- und -auslaß befinden sich an den oberen Enden der Schenkel. Im linken Schenkel ist kurz vor der Krümmung eine Fritte eingeschmolzen, auf der die Katalysatorschüttung platziert wird. Nach der Fritte verjüngt sich das Quarzrohr von bisher 6 mm auf 2 mm Innendurchmesser. Somit wird die Verweilzeit der Produktgase in der beheizten Zone minimiert. Der Wirbelkammerofen (Abbildung 4.5 (a)) ist auf einer Länge von 230 mm beginnend an der Unterkante mit einem Heizband umwickelt, das eine max. Heizleistung von 1500 W hat. Auf der eingeschmolzenen Fritte (Porosität 2) liegt ein Quarzsandbett mit einer Höhe von 50 mm, in das der innere Reaktor im Betrieb eingetaucht wird. Das Sandbett wird von unten mit Druckluft durchströmt und dadurch fluidisiert. Durch die gute Vermischung innerhalb der Wirbelschicht wird eine homogene Temperaturverteilung erzielt. Zur Temperaturregelung wird ein Thermoelement in einer Quarzglashülse in die Schicht eingetaucht.

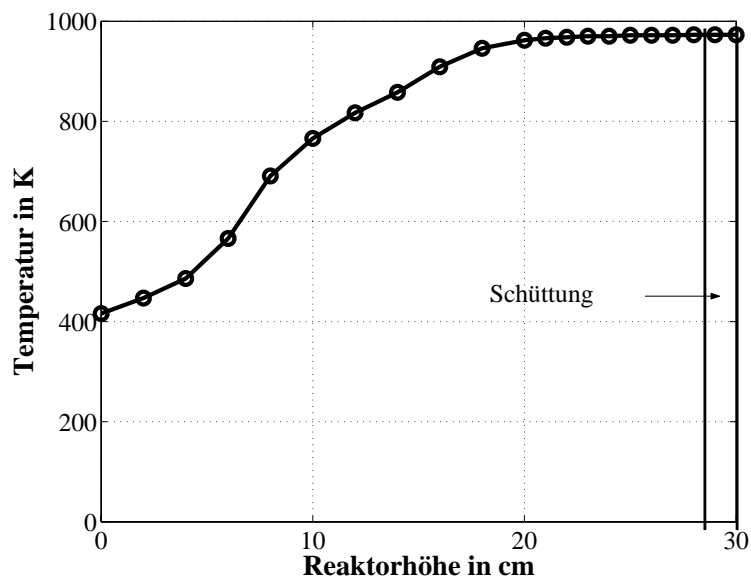


Abbildung 4.7: Temperaturprofil im Wirbelkammerreaktor

Da bei kontinuierlichem Betrieb ohne geeignete Maßnahmen Sand aus dem Bett ausgetragen würde, befindet sich am oberen Austritt des Wirbelkammerofens ein Zyklon, der die Rückführung der durch den Luftstrom mitgerissenen Sandpartikeln gewährleistet.

Zum Vergleich der beiden Reaktoren (Rohr- und Wirbelkammer) werden wiederum Temperaturmessungen durchgeführt, die Aufschluss zu den Fragestellungen Isothermie und Regeltemperatur geben sollen. Wiederum wird in der Mitte des Reaktors mit einem Ni-CrNi-Thermoelement gemessen. In Abbildung 4.7 ist deutlich zu erkennen, dass die eingestellte Regeltemperatur gleich der tatsächlich im Rohr vorherrschenden ist. Die maximale Abweichung auf der Schüttungslänge beträgt bei dieser Konfiguration weniger als 0,5 K. Die zuvor genannten Kritikpunkte sind also mit diesem Aufbau berücksichtigt und verbessert.

Der weitere Verlauf des Gasweges sieht wie folgt aus. Nach Verlassen des Ofens wird das Produktgas durch eine mit Eis betriebene Kühlfalle geleitet. Wasser wird hier auskondensiert. Anschließend gelangt der Produktstrom zur Analyse.

## 4.3 Gasanalytik

### 4.3.1 Allgemeines

Das zu analysierende Gasgemisch wird mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) aufgetrennt und die einzelnen Komponenten werden detektiert. Es kommen zwei GC der Firma Hewlett Packard vom Typ HP5890 Series II zum Einsatz. Beide verfügen über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und unterscheiden sich durch die dort eingesetzten Säulen. In einem GC (GC1) befindet sich eine gepackte Säule, im zweiten (GC2) befindet sich eine Kapillarsäule. Die Injektoren sind auf die Säulen abgestimmt; Kapillar- und gepackte Säulen benötigen unterschiedliche Einlässe. Die Spezifikationen der Säulen sind Tabelle 4.3.1 zu entnehmen.

Spezifikation	Carboplot P7	Molsieb 5 Å
Länge	25 m	2 m
Partikelfilter	ja (2,5 m)	nein
Säulenmaterial	Glas	Edelstahl
Innendurchmesser	0,53 mm	2 mm
Beschichtung/Packung	fused silica	Zeolith 5 Å
Filmdicke/Kornverteilung	25 $\mu\text{m}$	60/80

Tabelle 4.3: Säulen für die Gaschromatographen GC1 und GC2

### Säulen

Gepackte Säulen enthalten die stationäre Phase als eine Schüttschicht von Teilchen. Die mobile Phase strömt durch die Zwischenräume der Schüttung. Aufgrund dieser Anordnung ist der Druckverlust entlang der Säule sehr groß, wodurch die Länge gepackter Säulen bei maximal vier Metern liegt. Bei Kapillarsäulen hingegen befindet sich die stationäre Phase als Film an der Wand der Säule. Der Druckverlust ist demnach viel geringer, wodurch Längen bis zu mehreren hundert Metern möglich sind. Der entscheidende Vorteil, der hierdurch erzielt werden kann ist eine höhere Trennleistung. Als Trägergas wird Helium eingesetzt (siehe Tabelle 4.1). Es ist prinzipiell möglich, alle zu detektierenden Gase in der Säule Carboplot P7 in einem Durchlauf aufzutrennen. Allerdings ergeben sich hierdurch sehr hohe Retentionszeiten. Außerdem wird der GC nicht isotherm betrieben, wodurch sich die Zeit zwischen zwei Analysen zusätzlich erhöht, da der Ofen des GC erst wieder auf die Starttemperatur abgekühlt werden muss. Aus diesem Grunde ist hier die Kombination zweier Apparate gewählt worden, die zwar einzeln nur eine Auswahl der Gase detektieren, dafür aber isotherm betrieben werden können. Somit verkürzt sich die Zeit zwischen zwei Messpunkten.

Beim Trennprozess durchströmt die mobile Phase (Trägergas) die Säule. Zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  wird die Probe zur mobilen Phase gemischt und von dieser durch die Säule transportiert. Durch unterschiedlich ausgeprägte Ad- und Desorptionsprozesse der verschiedenen Komponenten der Probe kommt es zu einer Entmischung der Probe. Die am schnellsten ad- und desorbierende Komponente der Probe wird zuerst aus der Säule austreten (eluieren). Über die Zeit, die die einzelnen Komponenten für die Eluierung benötigen, sind diese qualifizierbar. Sie wird Retentionszeit genannt. Durch Vergleich mit den Retentionszeiten von Reinkomponenten können unbekannte Proben bestimmt werden. Eine Voraussetzung für das Gelingen dieser Messmethode ist selbstverständlich die Stabilität von Trägergas und Probe in der Säule. Sie dürfen keinen Wandlungsprozessen unterliegen, ausschließlich physikalische Vorgänge dürfen bestimmend sein. Weiterführende Erläuterungen finden sich in [60].

### Detektor

Das Prinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) beruht auf der kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases mit der Heizdrahtmethode. Die Temperatur und damit der elektrische Widerstand des Heizdrahtes hängt davon ab, wieviel Wärme bei konstanter elektrischer Heizung des Drahtes zur Detektorwand abtransportiert wird. Bei hoher Wärmeleitfähigkeit des Trägergases wird der Draht kälter sein, als bei niedriger. Bei Platin- oder Wolframdraht steigt der Widerstand mit steigender Temperatur, bei Halbleiterelementen (Thermistoren) ist es umgekehrt. Wichtig ist nur, dass die Temperaturänderung des Drahtes zu einer Widerstandsänderung führt, die dann in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung kontinuierlich gemessen werden kann. Als Trägergase eignen sich Gase mit hoher Wärmeleitfähigkeit. Das hier verwendete Helium steht nach Wasserstoff an zweiter Stelle.

Beim WLD führt man eine Vergleichsmessung in Kompensation durch. Durch eine Messzelle fließt das Trägergas und Probensubstanz (sobald eine Komponente eluiert wird), durch die Referenzzelle fließt nur Trägergas. Die Heizdrähte beider Zellen besitzen gleiche elektrische Widerstände sowie Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Sobald eine Komponente die Säule passiert hat, fließt durch die Messzelle ein Gasgemisch, das eine andere Wärmeleitfähigkeit hat, als nur Trägergas in der Referenzzelle. Die Temperatur sowie der Widerstand ändern sich damit. Die Wheatstonesche Brücke ist dann nicht abgeglichen, und es wird ein elektrisches Signal erhalten, das der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches und so der Konzentration der Komponente im Trägergas proportional ist (siehe Abbildung 4.8). Der WLD zeigt also alle Komponenten an, die im Gemisch mit Trägergas verschiedene Wärmeleitfähigkeiten besitzen und ist damit ein universeller Detektor. Seine Nachteile bestehen in der gegenüber anderen Detektoren geringen Empfindlichkeit, der hohen Ansprechzeit und dem großen Detektorvolumen. Für dieses Messprinzip ist eine sehr sorgfältige Temperaturregelung erforderlich.

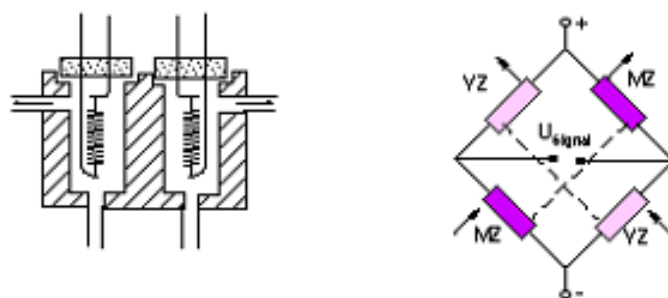


Abbildung 4.8: WLD mit zwei Kammern und Brückenschaltung

Paramter	GC1	GC2
Trärgas	Helium	Helium
Vordruck	115 kPa	165 kPa
Säulentemperatur	314 K	383 K
Injektortemperatur	343 K	393 K
Detektortemperatur	343 K	393 K
Probenmenge	1000 $\mu\text{l}$	300 $\mu\text{l}$
maximale Retentionszeit	4,2 min	6,7 min
detektierte Gase	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>

Tabelle 4.4: Betriebsparameter der Gaschromatographen GC1 und GC2

Die Betriebsparameter der Gaschromatographen sind Tabelle 4.3.1 zu entnehmen. Die Injektion erfolgt hierbei mit Mikroliterspritzen. Die Signale werden im Falle des GC2 mit Hilfe eines Personalcomputers mit entsprechender Software (HP Chem Station) aufgezeichnet. Für den GC1 kommt dafür ein Integrator der Firma Shimadzu vom Typ C-R3A zum Einsatz.

Die ermittelten Werte werden in ein Tabellenblatt einer Microsoft-Excel<sup>®</sup>-Datei übertragen und dort weiterverarbeitet. Aus den Flächenwerten werden die aktuellen Stoffmengenanteile und aus diesen die reaktionstechnischen Größen Umsatz, Ausbeute und Selektivität errechnet.

Ein typisches Chromatogramm, wie es von HP Chem Station generiert wird, ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Der Anstieg der Grundlinie, der ab etwa fünf Minuten beginnt, ist auf die im Ofen aufgeprägte Temperaturrampe zurückzuführen.

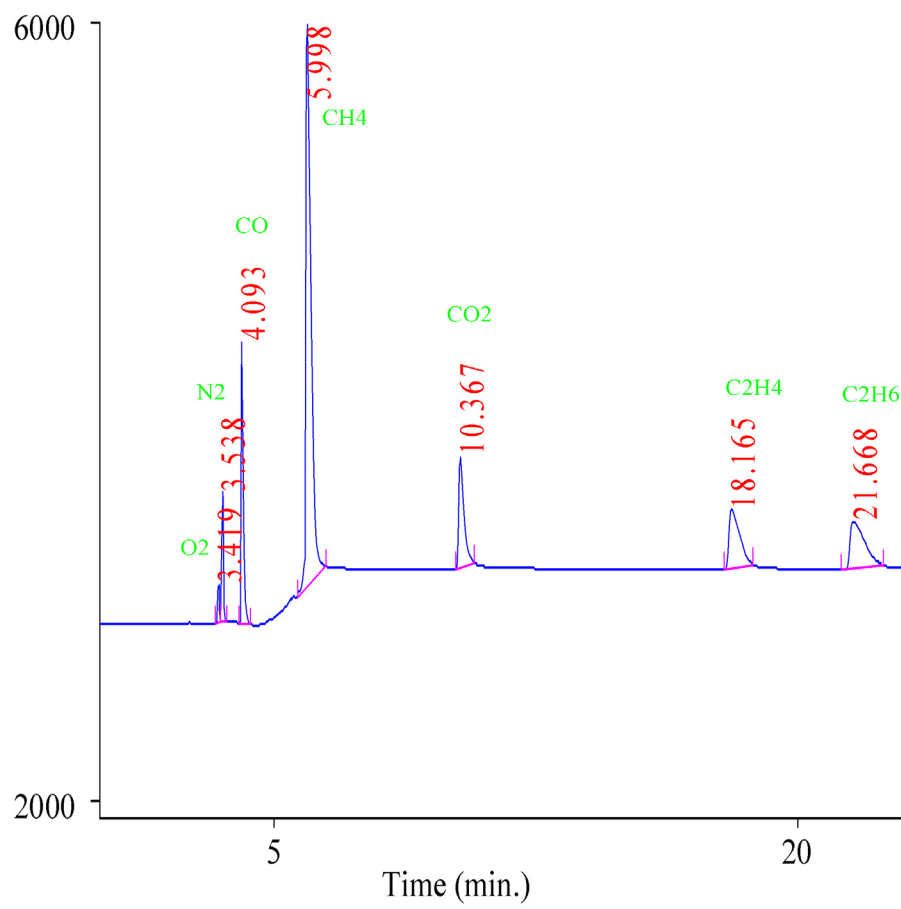


Abbildung 4.9: Chromatogramm



### 4.3.2 Auswertung

Kann man anhand der Retentionszeit das Gasgemisch qualitativ auswerten, erfolgt die quantitative Bestimmung durch die Integration der erhaltenen Chromatogramme. Die Fläche unter den jeweiligen Peaks ist ein Maß für die Menge an eluierter Komponente der Probe.

Mehrere Möglichkeiten der Auswertung sind üblich:

**100 % Methode:** Die Summe aller erfassten (detektierten) Komponenten wird zu 100 % gesetzt. Nicht detektierte Substanzen in der Probe verfälschen aber dann das Ergebnis.

**Externer Standard:** Bestimmung der Konzentration der Probenkomponenten durch direkten Vergleich der Peakflächen der Probe mit den Peakflächen einer Standardmischung bekannter Zusammensetzung.

**Interner Standard:** Zugabe einer sonst in der Probe nicht enthaltener Substanz mit bekannter Konzentration. Die Konzentrationen der einzelnen Probenkomponenten lassen sich mit der Peakfläche der Standardsubstanz berechnen.

**Aufstockmethode:** Um den Einfluss stoffspezifischer Faktoren zu begrenzen, wird eine bestimmte Menge der gesuchten Substanz der Probe zusätzlich zugegeben (aufgestockt) und der Peakflächenzuwachs gemessen.

Hier wird die Methode Externer Standard verwendet. Ist die Zusammensetzung eines Prüfgases (externer Standard) bekannt (siehe Tabelle 4.1), so kann mit Hilfe von Gleichung 4.1 ein Flächenäquivalent für den 100 %-Wert ermittelt werden. Dieser Wert gibt die Fläche an, die einer Reinkomponente entspricht.

$$A_{i,100 \%} = \frac{A_{i,\text{Prüfgas}}}{x_{i,\text{Prüfgas}}}. \quad (4.1)$$

Somit lässt sich der Anteil  $x_i$  einer Komponente  $i$  an einer Probe berechnen aus:

$$x_i = \frac{A_{i,\text{Probe}}}{A_{i,100 \%}}, \quad (4.2)$$

wobei die Werte  $A_{i,\text{Probe}}$  aus dem Report der Software (siehe Abbildung 4.10) entnommen werden. Für das Produktgas ist zu berücksichtigen, dass durch die Kondensation des entstehenden Reaktionswassers die ermittelten Stoffmengeanteile auf das trockene Produktgas bezogen sind. Dies ist insbesondere zu berücksichtigen, wenn der Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität bestimmt werden sollen. In den entsprechenden Definitionsgleichungen (3.5, 3.14 und 3.17) finden sich die Stoffmengeanteile bzw. Stoffmengeströme bezogen auf das gesamte Abgas. Es ist jedoch möglich, die auf das trockene Produktgas bezogenen Größen zu verwenden. Eine Herleitung ist im Anhang B gezeigt.

```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Data File Name   : D:\HPCHEM\DATA\A1000011.D
Operator          : Jörg Langohr                Page Number      : 1
Instrument         : GC                        Vial Number       :
Sample Name        : Test1                     Injection Number  :
Run Time Bar Code :                          Sequence Line    :
Acquired on       : 06 Dec 02 02:35 PM          Instrument Method: LANGOHR.MTH
Report Created on : 15 Aug 03 03:11 PM          Analysis Method  : DEFAULT.MTH
```

```
Sig. 2 in D:\HPCHEM\DATA\A1000011.D
```

Pk#	Ret Time	Area	Height	Type	Width	Area %
---	-----	-----	-----	---	-----	-----
1	3.419	568	197	BV	0.045	0.9935
2	3.538	2093	669	VB	0.048	3.6625
3	4.093	6237	1450	BB	0.065	10.9129
4	5.998	29124	3014	BB	0.125	50.9620
5	10.367	5869	570	BB	0.145	10.2698
6	18.165	6272	300	BB	0.291	10.9749
7	21.668	6986	243	BB	0.355	12.2244

```
Total area = 57149
```

```
=====
```

Abbildung 4.10: Report des Integrators

## 4.4 Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines jeden Versuches muss die Analytik kalibriert werden. Dazu wird ein Gemisch aus synthetischer Luft und Prüfgas (siehe Tabelle 4.1) im Verhältnis 8 : 2 durch den Bypass geleitet. Von diesem Gemisch werden Proben gezogen und die entsprechenden Flächenäquivalente für die einzelnen Komponenten werden ermittelt. Außerdem wird vorher der Gaskühler mit frischem Eis aufgefüllt.

Anschließend wird die benötigte Menge an Katalysator eingewogen und in den kalten U-Rohr-Reaktor eingebracht. Mit Hilfe der Mass-Flow-Controller wird ein Strom von  $10 \text{ l h}^{-1}$  an synthetischer Luft eingestellt und durch den Reaktor geleitet. Sobald die synthetische Luft den Ofen durchströmt, wird mit der Spülluft das Wirbelbett fluidisiert und der Reaktor auf 873 K geheizt. Bei dieser Temperatur wird der Katalysator für eine Stunde vorbehandelt.

Während dieser Zeit wird das Reaktandengemisch eingestellt, über den Bypass geleitet und mit Hilfe der Analytik überprüft. Dabei ist darauf zu achten, dass zuerst das Methan und erst dann die synthetische Luft eingestellt wird. Dies dient dazu, explosionsfähige Gemische zu vermeiden. Sobald die Vorbehandlung abgeschlossen ist, leitet man das Reaktandengemisch durch den Reaktor. Nach einer Wartezeit von ca. 15 Minuten wird die erste Probe entnommen. Durch die Analytik wird der mögliche Abstand zwischen zwei Probenentnahmen bestimmt. Es werden so oft Proben entnommen, bis die gemessenen Werte eine maximale Abweichung von 5 % unterschreiten. Üblicherweise ist dies mit drei Entnahmen möglich.

Nach Erreichen des stationären Zustandes wird die Temperatur um 50 K erhöht und es werden erneut Proben entnommen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die Endtemperatur von 1073 K eingestellt hat.

Abschließend wird nochmals die Reaktandenzusammensetzung über Bypass kontrolliert. Der Ofen wird heruntergeregt und das ganze System abgekühlt. Das Abschalten der Reaktandengemisches erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Zuerst wird die synthetische Luft abgeschaltet, dann erst das Methan.

# Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Herstellungsverfahren der eingesetzten Katalysatoren beschrieben. Auf die Besonderheiten bei der Präparation der einzelnen Proben wird in den weiteren Abschnitten eingegangen. Allen Katalysatoren gemein ist die an den Herstellungsprozess anschließende Weiterverarbeitung.

Der nach der Kalzinierung vorliegende Katalysator ist ein pulverförmiges Material mit stark spreizender Korngrößenverteilung. Um für alle Messungen gleichwertige Bedingungen zu schaffen, wird nur eine definierte Fraktion des Pulvers verwendet. Damit soll ein eventuell vorhandener Porendiffusionseinfluss bei allen Experimenten in gleicher Größenordnung gehalten werden. Wird hiervon abgewichen, sind Unterschiede bei den Ergebnissen u. U. auf einen Transporteinfluss zurückzuführen.

Es zeigt sich, dass je nach Herstellungsart die Proben unterschiedliche Neigung zum Pelletieren aufweisen. Einige lassen sich unmittelbar sieben und weiterverwenden. Andere hingegen liegen als sehr feines Pulver vor, was für den Einsatz in der verwendeten Versuchsanlage ungeeignet ist. Damit auch diese Proben pelletiert werden können, müssen sie gepresst werden. Um den Einfluß des Pressvorganges auszuschalten, werden sämtliche Proben einer Standardprozedur unterzogen, unabhängig davon, ob sie bereits nach der Synthese pelletiert sind oder nicht.

Das Material wird in einer hydraulischen Laborpresse (Abbildung 5.1 (a)) mit Hilfe eines Tablettenwerkzeuges (Abbildung 5.1(b)) einem Druck von 10 bar bei einer Haltezeit von fünf Minuten ausgesetzt. Die Tablette wird dem Werkzeug entnommen und im Mörser mit einem Stößel gebrochen. Mit Hilfe entsprechender Siebe wird die Probe fraktioniert. Für den Pelletdurchmesser der gepressten Fraktion  $d_p$  gilt:  $0,25 \text{ mm} < d_p < 0,45 \text{ mm}$ .

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Katalysatorsysteme untersucht. Die Herstellungsrezepte finden sich in den folgenden Abschnitten. Sämtliche Einwaagen werden mit einer Analysenwaage vom Typ R160P der Firma Sartorius durchgeführt.

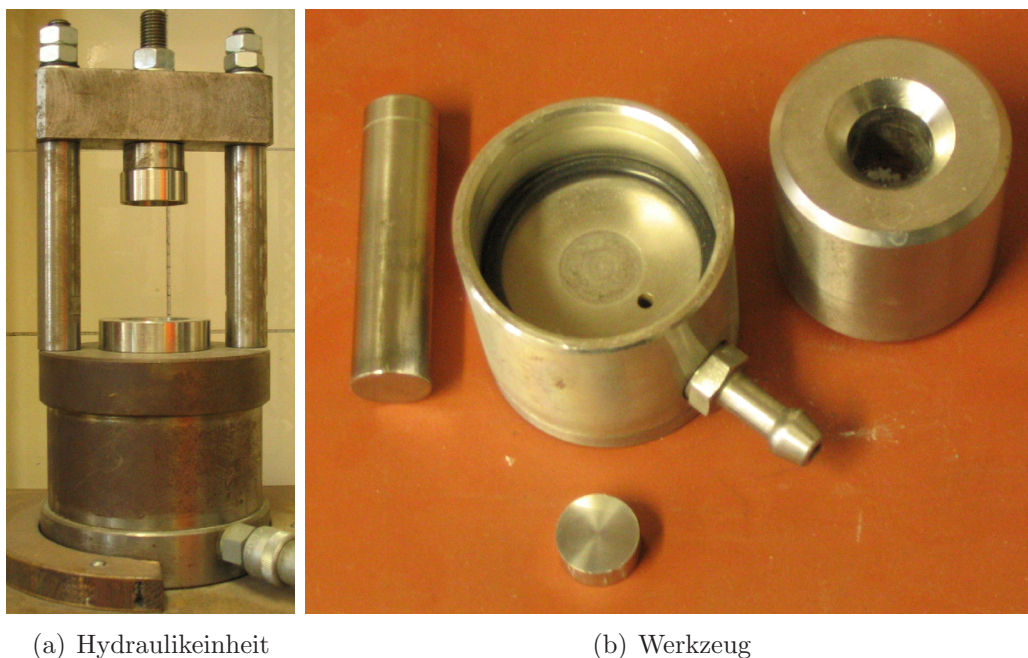


Abbildung 5.1: Tablettenpresse und Presswerkzeug zur Herstellung von Katalysatortabletten

## 5.1 Imprägnierung

### 5.1.1 Lithium-Magnesiumoxid

Das Dotieren von MgO mit Lithium bewirkt eine Erhöhung der Anzahl von Kristallfehlern, da das Li-Ion sich vom Mg-Ion durch seine Ladung unterscheidet. Die Ionenradien sind in etwa gleich. Beim  $\text{Mg}^{2+}$  sind es 72 pm, beim  $\text{Li}^+$  76 pm. Dies ist auch der Grund, warum sich Lithium so gut in das bestehende MgO-Gitter einbauen lässt.

Abbildung 5.2 zeigt schematisch die möglichen Auswirkungen des Einbaus. Bei Substitution eines  $\text{Mg}^{2+}$ -Kations gegen ein  $\text{Li}^+$ -Ion können  $\text{O}^-$ -Zustände auftreten, die stabilisiert sind. Diese sind ja bereits als aktive Zentren diskutiert worden.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Auftreten von Sauerstofffehlstellen (F), denen Bedeutung hinsichtlich des Gittersauerstoffes zugesprochen wird (siehe Abschnitt 2.1.2).

An diesem Katalysatorsystem werden eine Reihe verschiedener Synthesemethoden durchgeführt. Prinzipiell werden alle nach dem Imprägnierungsverfahren hergestellt, unterscheiden sich jedoch durch Vorläufersubstanzen und Syntheseparameter, wie Temperatur oder Alterungsdauer. Die Bezeichnungen der Katalysatoren kennzeichnen den jeweiligen Syntheseweg. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 5.1.1.

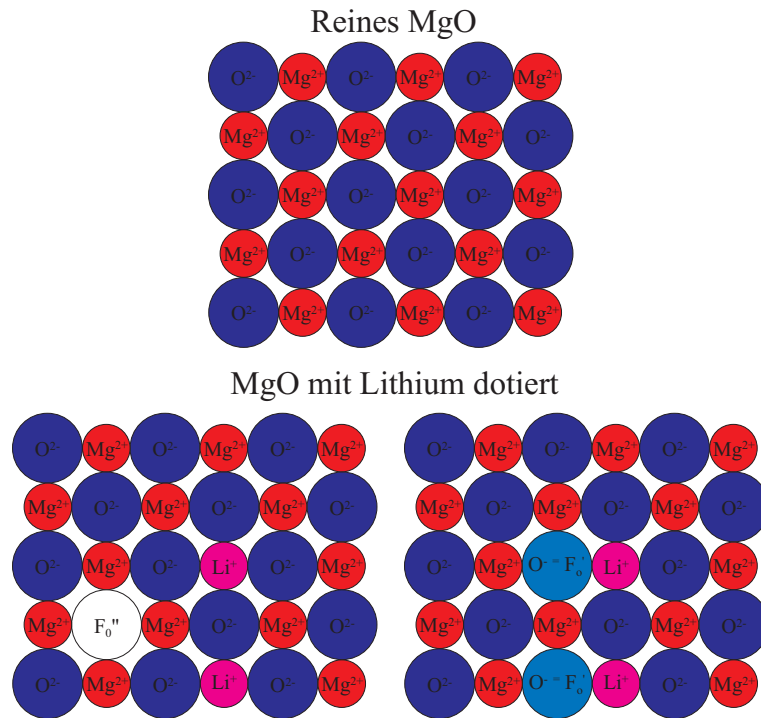


Abbildung 5.2: Effekt der Lithiumdotierung am MgO

Alle  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ -Katalysatoren werden auf einen Lithium-Gewichtsanteil von 3 % eingestellt. Die Berechnung der Einwaage für die verschiedenen Vorläufersubstanzen findet sich im Anschluss. Es gilt für  $m_{\text{Katalysator,gesamt}} = 1 \text{ g}$ :

$$m_{\text{Li}} = 0,03 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} = 0,0043228 \text{ mol} \quad (5.1)$$

$$m_{\text{MgO}} = 0,97 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{M_{\text{MgO}}} = 0,0240695 \text{ mol.} \quad (5.2)$$

Daraus folgt unmittelbar die Berechnungsgleichung für die Einwaage von Magnesium-Vorläufer:

$$m_{\text{Mg-Vorläufer}} = 0,0240695 \text{ mol } M_{\text{Mg-Vorläufer}} \quad (5.3)$$

Bei der Berechnung der Lithium-Einwaage ist der Faktor  $a$  zu berücksichtigen, der die Anzahl der Lithiumatome in der Vorläuferverbindung wiedergibt. Für das Karbonat gilt  $a = 2$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), für das Nitrat ist  $a = 1$  ( $\text{LiNO}_3$ ).

$$m_{\text{Li-Vorläufer}} = \frac{1}{a} 0,0043228 \text{ mol } M_{\text{Li-Vorläufer}} \quad (5.4)$$

Die zu verwendenden Molmassen der Vorläufersubstanzen sind Tabelle 5.1.1 zu entnehmen.

Name	Formel	Molmasse/ $\text{gmol}^{-1}$
Magnesium	Mg	24,31
Magnesiumoxid	MgO	40,30
Magnesiumchlorid	MgCl <sub>2</sub>	95,21
Magnesiumhydroxid	Mg(OH) <sub>2</sub>	58,33
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	246,41
Lithium	Li	6,94
Lithiumkarbonat	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,89
Lithiumnitrat	LiNO <sub>3</sub>	68,95

Tabelle 5.1: Molmassen der Vorläufersubstanzen

In den folgenden Absätzen finden sich Rezepte für alle verwendeten Li<sub>2</sub>O/MgO-Katalysatoren. Alle Proben werden nach erfolgter Synthese in einem Tablettenwerkzeug gepresst und anschließend fraktioniert.

### Katalysator K2

Für diese Katalysatoren wird zunächst der Magnesium-Vorläufer (Mg(OH)<sub>2</sub>) aus Magnesiumchlorid (MgCl<sub>2</sub>) hergestellt. Dazu wird das Chlorid in destilliertem Wasser gelöst und anschließend mit einer Ammoniak-Lösung gefällt. Die Mischung wird nach einer Ruheperiode von einer halben Stunde auf einem Blaubandfilter abgefiltert und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknung im Trockenschrank für 12 Stunden bei 383 K wird die Probe vom Filter gelöst und in einem Becherglas weiterhin mit destilliertem Wasser gewaschen, um den Vorläufer von Chlorverbindungen zu reinigen. Das resultierende gereinigte Magnesiumhydroxid wird nochmals bei 383 K 12 Stunden lang getrocknet.

Als Lithiumvorläufer wird Lithiumkarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) verwendet. Zusammen mit dem Magnesiumchlorid wird es eingewogen und mit destilliertem Wasser gemischt, bis eine leicht rührbare Paste entsteht. Diese wird bei 343 K so lange gerührt, bis sie eingedickt ist. Im Anschluß hieran wird 12 Stunden lang bei 383 K im Trockenschrank das restliche Wasser entzogen. Die Probe wird für 5 Stunden bei 1073 K kalziniert und bei Raumtemperatur im Exsikator abgekühlt.

### Katalysator K3

Bei dieser Gruppe wird das Magnesiumhydroxid über Magnesiumnitrat (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) hergestellt. Die Fällung erfolgt wiederum mit einer Ammoniak-Lösung. Die Ruheperiode beträgt auch hier eine halbe Stunde, bevor mit dem Waschvorgang begonnen wird. Das resultierende Magnesiumhydroxid wird in diesem Fall mit Lithiumnitrat (LiNO<sub>3</sub>) vermischt. Der restliche Syntheseweg ist gleich dem für Katalysator K2.



Katalysator	Magnesium- vorläufer	Lithium- vorläufer	Kalzinierungs- temperatur/K	Kalzinierungs- dauer/h
K2	MgCl <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	5
K3	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	LiNO <sub>3</sub>	1073	5
K4	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	LiNO <sub>3</sub>	1073	5
K5	Mg(OH) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	0,5
K6	Mg(OH) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	1
K7	Mg(OH) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	10
K8	Mg(OH) <sub>2</sub>	-	1073	5
K9	Mg(OH) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1273	1
K10	Mg(OH) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1273	5
K11	MgO	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	5

Tabelle 5.2: Syntheseparameter für die Katalysatoren K2 bis K12

#### Katalysator K4

Einziger Unterschied zur Herstellung von Katalysator K3 ist eine geänderte Ruheperiode der gefällten Lösung aus Magnesiumnitrat und Ammoniak-Lösung. Hier beginnt der Waschvorgang erst nach 16 Stunden.

#### Katalysatoren K5 bis K10

Diese Katalysatorgruppen basieren auf dem Syntheseweg des Katalysators K2. Variiert werden hier die Kalzinierungstemperatur und -dauer. Der einzige Sonderfall in dieser Reihe ist Katalysator K8. Dieser hat keinen Li-Gehalt und wird ausschließlich aus Magnesiumhydroxid synthetisiert. K8 besteht also aus reinem MgO und wird wie K2 fünf Stunden lang bei 1073 K kalziniert. Die einzelnen Parameter sind wiederum Tabelle 5.1.1 zu entnehmen.

#### Katalysator K11

Magnesiumoxid (MgO) bezogen von der Firma Merck mit einer Reinheit > 97 %, wird mit Lithiumkarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ebenfalls von Merck, mit einer Reinheit > 99 % vermengt. Die Mischung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis eine dünnflüssige Paste erhalten wird, die gut rührbar ist. Dies dient dem Zwecke der guten Mischung der Vorläufersubstanzen. Die Paste wird bei ständigem Rühren im Wasserbad auf 343 K gehalten, bis ein Großteil des Wassers verdampft ist. Entscheidendes Kriterium zum Abbruch ist, dass die Paste soweit eingedickt ist, dass der Rührer stehen bleibt. Die resultierende weiße Paste wird 12 Stunden lang bei 383 K getrocknet. Anschließend erfolgt die Kalzinierung bei 1073 K in einem Zeitraum von 5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Probe sofort dem Ofen entnommen und bei Raumbedingungen im Exsikator abgekühlt.



### 5.1.2 Barium-Gadolinium-Oxid

In Anlehnung an [61] soll die Beladung mit BaO 30 % Stoffmengeanteil betragen. Die Berechnung der benötigten Mengen an Ausgangsmaterial ist den folgenden Gleichungen zu entnehmen.

Allgemein gilt:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (5.5)$$

$$n_{\text{gesamt}} = \frac{m_{\text{gesamt}}}{M_{\text{gesamt}}} \quad (5.6)$$

$$M_{\text{gesamt}} = \sum x_i M_i \quad (5.7)$$

$$n_{\text{gesamt}} = \sum n_i. \quad (5.8)$$

Somit ergibt sich für die Gesamtstoffmenge  $n_{\text{gesamt}}$ :

$$n_{\text{gesamt}} = n_{\text{BaO}} + n_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{gesamt}}}{0,3 M_{\text{BaO}} + 0,7 M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}}. \quad (5.9)$$

Die Molmassen betragen  $M_{\text{BaO}} = 153,34 \text{ g mol}^{-1}$  und  $M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 362,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Für eine Katalysatormasse von 5 g ergibt sich daraus die Gesamtstoffmenge  $n_{\text{gesamt}} = 0,016676 \text{ mol}$  und demzufolge die Stoffmengen für Bariumoxid und Gadoliniumoxid mit  $n_{\text{BaO}} = 0,005 \text{ mol}$  und  $n_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 0,011676 \text{ mol}$ . Unter Berücksichtigung der Molmasse von Gadoliniumoxid erhält man hierfür als Einwaage  $m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 4,23 \text{ g}$ . Als Vorläufer für Bariumoxid wird Bariumnitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) verwendet, dessen Molmasse  $M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 261,34 \text{ g mol}^{-1}$  beträgt. Da pro Mol Bariumoxid genau ein Mol Bariumnitrat vorliegt, muss  $0,005 \text{ mol}$  Bariumnitrat eingewogen werden, was einer Masse von  $m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 1,3067 \text{ g}$  entspricht.

Das in Pulverform vorliegende Gadolinium(III)-Oxid  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Reinheit > 99,9 %) wird mit einer wässrigen Lösung Bariumnitrat  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Reinheit > 99 %) imprägniert. Die hierfür erforderliche Wassermenge ergibt sich aus der Löslichkeit des Salzes, welche  $90 \text{ g l}^{-1}$  bei  $101,3 \text{ kPa}$  und  $293 \text{ K}$  beträgt. Es werden also  $14,55 \text{ ml}$  Wasser benötigt.

Das Wasser wird 12 Stunden lang bei  $393 \text{ K}$  im Trockenschrank entzogen. Danach wird die Probe fünf Stunden bei  $1073 \text{ K}$  im Ofen kalziniert und ergibt das erwünschte Barium-Gadolinium-Oxid. Das vorliegende Katalysatorpulver wird zu Tabletten verpresst und fraktioniert.

### 5.1.3 Lithium-Sulfatiertes-Zirkonoxid

Wässrige Zirkoniumnitrat-Lösung ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, \text{aqua}$ ) wird mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) gemischt. Nach Trocknung bei  $573 \text{ K}$  für 3 Stunden ergibt sich amorphes Zirkonium. Dieses wird an-

schließlich der Ammoniumsulfat-Lösung ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{aqua}$ ) zugegeben. Nach Eindampfen des Wassers wird die Probe an der Luft bei 973 K für 3 Stunden kalziniert. Daraus gewonnenes sulfatiertes Zirkoniumoxid (SZ) wird dann mit einer wässrigen Lithiumkarbonat-Lösung ( $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{aqua}$ ) imprägniert und getrocknet. Für Lithium wird ein Gewichtsanteil von 3 % eingestellt. Diese Probe wird dann nochmals bei 373 K 12 Stunden lang getrocknet und anschließend einer Kalzinierung bei 873 K für 3 Stunden unterzogen. Daraus ergibt sich ein einsatzfähiges mit, Lithium dotiertes, sulfatiertes Zirkonoxid.

#### 5.1.4 Molybdän-Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Tonerde) in Pulverform wird mit einer wässrigen Lösung Ammoniummolybdat behandelt. Der resultierende Katalysator wird auf einen Gewichtsanteil von 10 %  $\text{MoO}_3$  eingestellt. Das Gemisch verbleibt für 12 Stunden im Trockenschrank bei 383 K. Anschließend erfolgt ein erstes Kalzinieren (Glühen) im Luftstrom bei 773 K für 3 Stunden. Das so hergestellte Molybdän-Aluminium-Oxid ist einsetzbar. Dieses Material kann in einem weiteren Schritt noch mit Rhodium dotiert werden (siehe Abschnitt 5.1.5).

#### 5.1.5 Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid

Das in Abschnitt 5.1.4 hergestellte Material wird mit einer wässrigen Lösung Rhodiumnitrat getränkt. Der Rhodiumgehalt wird auf einen Gewichtsanteil von 0,5 % eingestellt. Durch anschließendes Trocknen für 12 Stunden bei 383 K und ein zweites Kalzinieren an Luft bei 773 K wird der einsatzfähige Katalysator erhalten.

### 5.2 Sol-Gel-Verfahren

Durch dieses Verfahren können nanostrukturierte Metalloxidpartikeln hergestellt werden. In [62, 63] ist diese Methode zur Herstellung von  $\text{MgO}$  angewendet worden. Dort gelang es, im Vergleich zur Imprägnierungsmethode hohe BET-Oberflächen zu realisieren (über  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

In dieser Arbeit wird dieses Sol-Gel-Verfahren dahingehend erweitert, dass nicht erst  $\text{MgO}$  auf diesem Wege hergestellt wird, was im Anschluss mit Li dotiert werden muss. Die Dotierung und Herstellung erfolgt in einem Schritt.

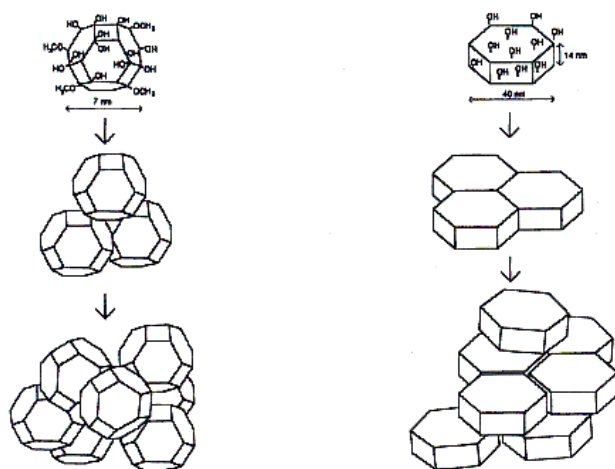
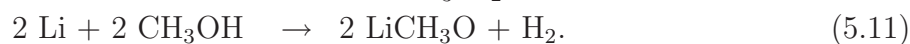


Abbildung 5.3: Mikro- und Nanokristalle

Auf solche Weise hergestellte Nanokristalle (siehe Abbildung 5.3 links) haben eine durchschnittliche Kristallgröße von 7 nm und agglomerieren aufgrund ihrer Form mit großen Porenöffnungen. Durch Imprägnierung hergestellte Kristalle (siehe Abbildung 5.3 rechts) haben einen mittleren Durchmesser von 40 nm und agglomerieren im Vergleich zu Ersteren mit engeren Poren.

### 5.2.1 Lithium-Magnesiumoxid

Bei dieser Herstellung werden metallische Vorläufer durch Zugabe von Lösungsmittel (Methanol) in Methoxide gewandelt. Die Umsetzung geschieht nach den Gleichungen 5.10 und 5.11 bei Freisetzung von Wasserstoff ( $H_2$ ).



Um diese Methoxide zu den jeweiligen Hydroxiden zu wandeln wird destilliertes Wasser benötigt. Die Reaktionen finden nach folgenden Gleichungen statt:



Aus den Gleichungen 5.12 und 5.13 ergeben sich die spezifisch notwendigen Mengen an destilliertem Wasser. Pro Mol eingesetztem Magnesium werden 2 mol destilliertes Wasser benötigt. Bei Lithium ist das Verhältnis 1 : 1.

Katalysator	Magnesium- vorläufer	Lithium- vorläufer	Kalzinierungs- temperatur/K	Kalzinierungs- dauer/h
K13	Mg	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1073	5
K14	Mg	Li	773	5

Tabelle 5.3: Syntheseparameter für die Katalysatoren K13 und K14

Um auch für diese Katalysatoren einen Lithium-Gewichtsanteil von 3 % einzustellen, wird zunächst das Verhältnis der benötigten Stoffmengen der Metalle aus den Gleichungen 5.1 und 5.2 ermittelt. Es gilt:

$$\frac{n_{\text{Li}}}{n_{\text{Mg}}} = \frac{0,0043228}{0,0240695} = 0,18. \quad (5.14)$$

Eine Übersicht der Synthesen für die Katalysatoren K13 und K14 findet sich in Tabelle 5.2.1.

### K13

Bei dieser Probe wird zunächst nanokristallines Magnesiumhydroxid hergestellt, welches im weiteren Verlauf mit Lithiumkarbonat vermischt und weiterverarbeitet wird.

In einem 500 ml Dreihals-Rundkolben werden 100 ml Methanol vorgelegt. Auf einem Hals wird ein Wasserkühler aufgesetzt. Der mittlere Hals wird verschlossen, hier werden später weitere Zutaten eingegeben. Am anderen Hals wird ein Spülgas (Argon 5.0) angeschlossen und der Rührer wird in Betrieb genommen. Alle Anschlüsse müssen gesichert werden. Die Apparatur wird für fünf Minuten gespült, so dass der gesamte Gasraum mit Argon gefüllt ist. Über den mittleren Hals wird 0,1 mol (2,431 g) Magnesium mit Hilfe eines Trichters zugegeben. Das Gemisch verbleibt bei Umgebungsbedingungen, bis das Magnesium in Lösung gegangen ist.

Ein weiterer Dreihals-Rundkolben (2 l) wird mit einem Tropftrichter (mittlerer Hals) und einem Rückflusskühler (seitlicher Hals) vorbereitet. Wiederum wird an einem Hals ein Spülgas angeschlossen (Argon 5.0). In diesen Kolben werden 300 ml Toluol vorgelegt und mit Argon gespült. Der Kolben wird mit einem Stativ auf einer Ruhrplatte fixiert. In die Vorlage kommt ein Rührer. Nach ausreichender Spülung wird über den Tropftrichter, bei eingeschaltetem Spülgas und Rührer die Lösung aus dem ersten Kolben langsam in die Vorlage getropft. Danach wird der Tropftrichter entfernt und der Hals verschlossen. Nach einer Wartezeit von fünf Minuten, dies soll Durchmischung gewährleisten, wird destilliertes Wasser zugegeben. Insgesamt 3,6 ml ( $\hat{=}$  0,2 mol siehe Gleichung 5.12) werden über einen Zeitraum von 30 Minuten verteilt eingetropft. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Mischung grau eingefärbt. Als Reaktion auf die Wasserzugabe entstehen weiße, kugelförmige Cluster mit einem Durchmesser von etwa 1 mm. Nach Zugabe der gesamten Wassermenge wird

der Kolben 12 Stunden lang gespült und gerührt. Es ergibt sich ein Zweiphasengemisch, das sich nach Abschalten des Rührers entmischt. Das überschüssige Lösungsmittel kann abpipettiert werden. Es verbleibt ein graues Gel, das nun weiterverarbeitet werden kann.

Das Gel wird in einen Autoklaven gegeben. In einer Stickstoffatmosphäre, bei einem Druck von 10 bar, wird das Lösungsmittel ausgetrieben. Dazu wird der Autoklav auf eine Temperatur von 538 K geheizt. Nachdem alles Lösungsmittel den Autoklaven verlassen hat, wird dieser, weiterhin unter Stickstoffatmosphäre bei 10 bar, abgekühlt. Erst wenn Umgebungstemperatur erreicht ist, kann die Substanz entnommen werden. Durch diese Behandlung hat sich ein Aerogel gebildet. Es handelt sich um Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Nach Vermischung mit Lithiumkarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) wird alles zusammen im evakuierten Ofen bei  $1,3 \cdot 10^{-4}$  bar Luftatmosphäre für fünf Stunden kalziniert. Die Einwaagen sind nach den Gleichungen 5.3 und 5.4 mit den Werten aus Tabelle 5.1.1 zu bestimmen. Die Temperatur beträgt 1073 K.

#### K14

Der wesentliche Unterschied zu Katalysator K13 besteht in der Wahl des Lithiumvorläufers. In diesem Fall wird metallisches Lithium verwendet, das zugleich mit dem Magnesium in die Methanolvorlage gegeben wird. Wiederum wird von 0,1 mol Magnesium ausgegangen. Demzufolge wird 0,018 mol Lithium benötigt (siehe Gleichung 5.14). Die weitere Vorgehensweise ist analog. Allerdings muss die einzutropfende Menge destilliertes Wasser angepasst werden. Es sind laut den Gleichungen 5.12 und 5.13 3,92 ml nötig. Als Kalzinierungstemperatur wird hier 773 K eingestellt.

## Screening

Einleitend werden diverse Katalysatorsysteme auf ihre Eignung zur Oxidativen Methan-kopplung untersucht. Die entsprechenden Herstellungsverfahren sind in Kapitel 5 aufgeführt. Sämtliche hier beschriebenen Experimente werden mit dem in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Die Auswahl orientiert sich an den in Kapitel 2 Abschnitt 2.2 beschriebenen Systemen.

Der Gesamtvolumenstrom durch das Reaktionsrohr wird für alle Versuche mit Katalysator konstant auf  $10 \text{ lh}^{-1}$  eingestellt. Ebenfalls konstant ist das Methan-Sauerstoff-Verhältnis (MSV). Es wird ein Wert von drei gewählt ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3$ ). Jede der heterogenen Messungen wird mit einer Einwaage von einem Gramm Katalysator vollzogen.

Abweichend von diesen Vorgaben werden auch Messungen ohne Katalysator durchgeführt. Hierdurch soll der Einfluss der homogenen Methankonversion im untersuchten Temperaturbereich ermittelt werden.

### 6.1 Homogene Versuche

In Abbildung 6.1 ist der Umsatz von Methan und die Ausbeute an Kohlenmonoxid dargestellt. Erst ab einer Temperatur größer als 973 K wird Methan umgesetzt. Als Produkt wird hier ausschließlich Kohlenmonoxid beobachtet. Mit steigender Temperatur wird sowohl ein größerer Umsatz von Methan, als auch eine damit einhergehende vermehrte CO-Ausbeute sichtbar. Andere kohlenstoffhaltige Komponenten werden nicht nachgewiesen. Bei einer Temperatur von 1073 K wird für alle dargestellten Größen ein Maximum erreicht. Sowohl der Methanumsatz, als auch die Kohlenmonoxid-Ausbeute erreichen einen Wert von 1,7 %.

Die Beobachtung, dass ausschließlich Kohlenmonoxid gemessen wird, deckt sich mit der Gleichgewichtsbetrachtung bei dieser Zusammensetzung (siehe Anhang C Abbildung C.3). Allerdings wird die Gleichgewichtslage nicht erreicht. Bei dieser Zusammensetzung ist im

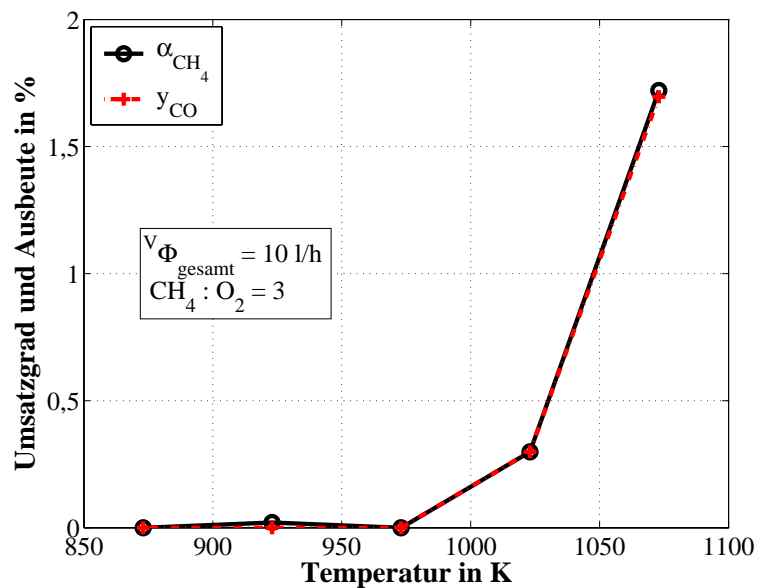


Abbildung 6.1: Methanumsatz und Kohlenmonoxidausbeute als Funktion der Temperatur: Homogener Versuch im Rohrreaktor

Gleichgewicht bei einer Temperatur von 1073 K eine CO-Ausbeute von 65 % zu erwarten.

Es bleibt festzuhalten, dass bereits ab einer Temperatur von 973 K auch ohne Katalysator Methan zu Kohlenmonoxid gewandelt wird. Jedoch sind die nachgewiesenen Mengen an umgesetztem Methan so gering, dass dieser Reaktionspfad als vernachlässigbar gelten kann.

## 6.2 Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator

Für dieses Katalysatorsystem als einen Vertreter aus der Gruppe der Oxide der Seltenen Erden ist Aktivität hinsichtlich des Methan- und Sauerstoffumsatzes (Abbildung 6.2) beobachtbar. Bereits ab einer Temperatur von 923 K kann ein Methanumsatz von 6 % gemessen werden. Dieser wird mit steigender Temperatur größer und erreicht bei einer Temperatur von 1073 K das Maximum von 34 %.

Der Umsatz von Sauerstoff wird mit einer ähnlichen Charakteristik nachgewiesen und erreicht einen Maximalwert von 76 %. Dabei fällt das Abflachen der beiden Umsatzkurven auf. Sauerstoff ist hier zwar die Unterschusskomponente, wird aber nicht vollständig verbraucht. Dies lässt auf eine Limitierung der Reaktion durch Transportprozesse schließen, zumal bei einer rein thermischen Limitierung mit einem anderen Kurvenverlauf (nach Arrhenius) zu rechnen wäre. Dies wird hier jedoch nicht näher untersucht. Vielmehr werden die Betriebsparameter für alle Screening-Experimente konstant gehalten.

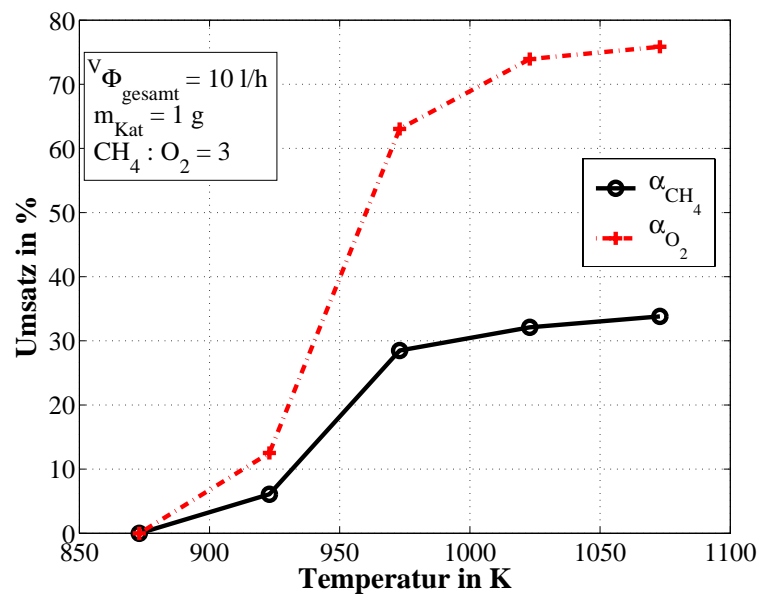


Abbildung 6.2: Methan- und Sauerstoffumsatz am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

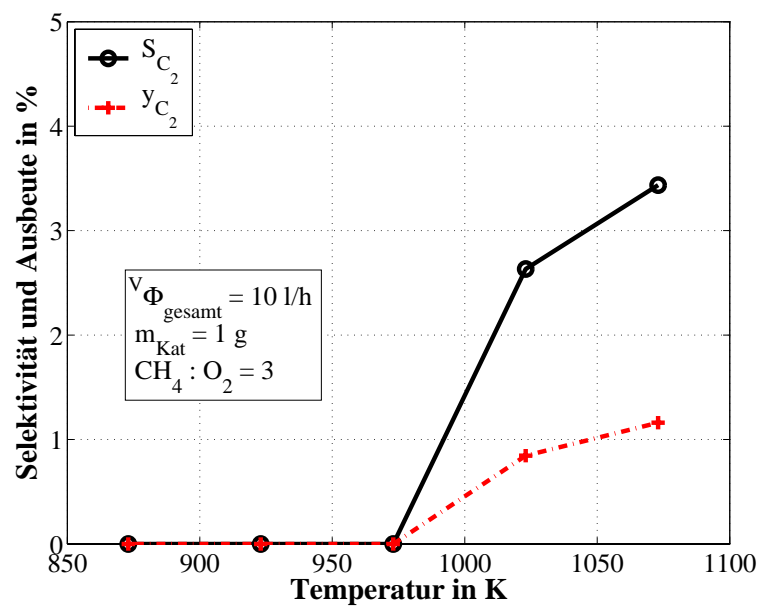


Abbildung 6.3:  $\text{C}_2$ -Ausbeute und Selektivität am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur



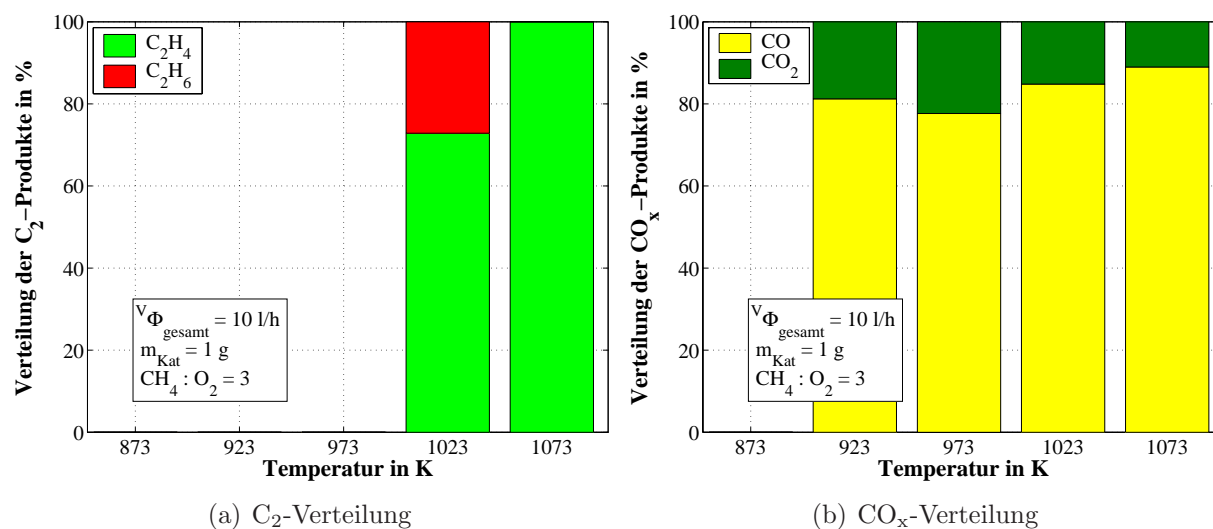


Abbildung 6.4: Produktverteilung am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

Betrachtet man die Ausbeute und die Selektivität bezüglich der  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe in Abbildung 6.3, so fällt gleich auf, dass dieser Katalysator für die Methankopplung ungeeignet ist. Eine zwar monoton steigende, mit maximal 3,4 % aber sehr niedrige, Selektivität, sorgt im Zusammenhang mit einem Methanumsatz von 34 % für eine maximal mögliche  $\text{C}_2$ -Ausbeute 1,2 %. Hauptprodukt bei diesem Katalysator sind somit die Kohlenoxide.

Das Produktspektrum, in Abbildung 6.4 zu sehen, ist positiv zu bewerten. Bei einer Temperatur von 1023 K liegen über 70 % der gebildeten  $\text{C}_2$ -Produkte in Form von Ethen vor. Bei 1073 K wird sogar ausschließlich Ethen gebildet. Dies ist insofern erfreulich, als Ethen Wunschprodukt der Oxidativen Methankopplung ist. Gebildetes Ethan muss durch nachgeschaltete Prozesse weiter zu Ethen konvertiert werden. Allerdings ist, wie oben erwähnt, die Gesamtausbeute nur marginal.

Bezüglich der Kohlenoxide fällt auf, dass CO mit ca. 80 % Anteil am  $\text{CO}_x$ -Spektrum beteiligt ist. Ein leichter Anstieg ist bei steigenden Temperaturen zu beobachten. Der Rückgang des Anteils an Kohlendioxid zugunsten des Kohlenmonoxids ist auf die Verschiebung des Gleichgewichtes von  $\text{CO}_2$  zu CO zurückzuführen (siehe Anhang C).

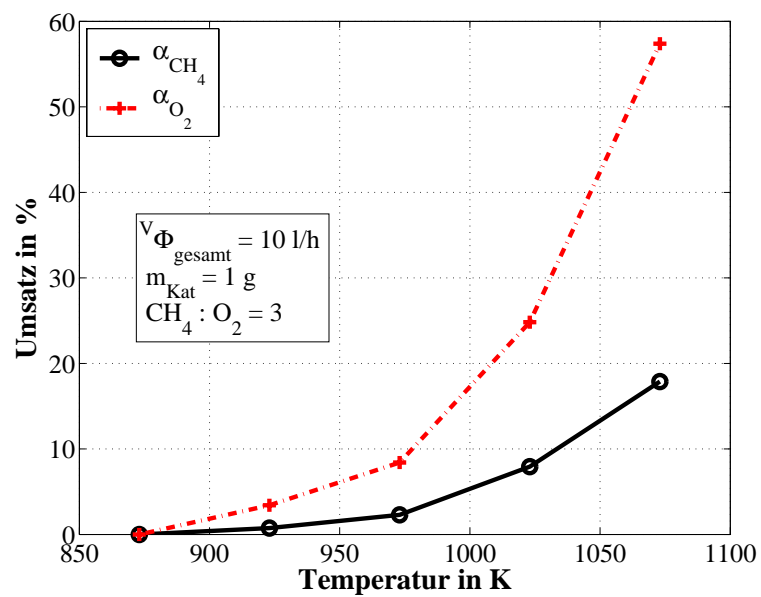


Abbildung 6.5: Methan- und Sauerstoffumsatz am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

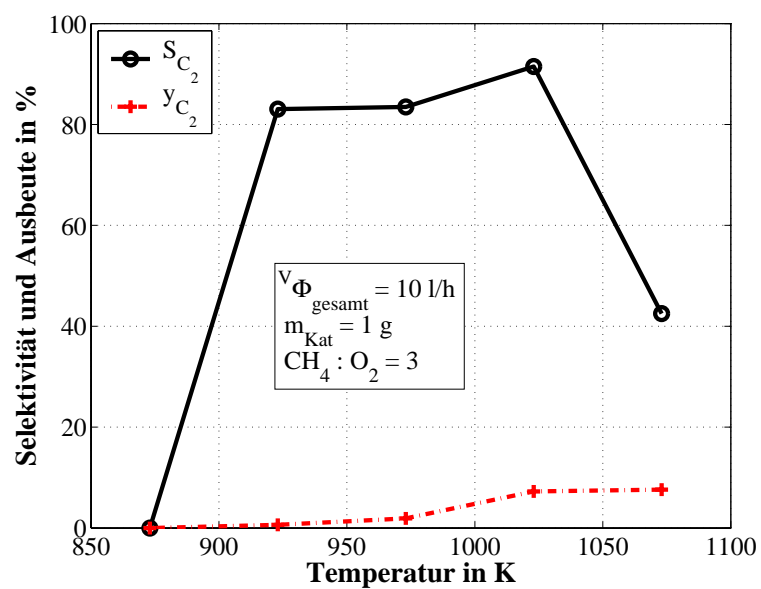


Abbildung 6.6:  $\text{C}_2$ -Ausbeute und Selektivität am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

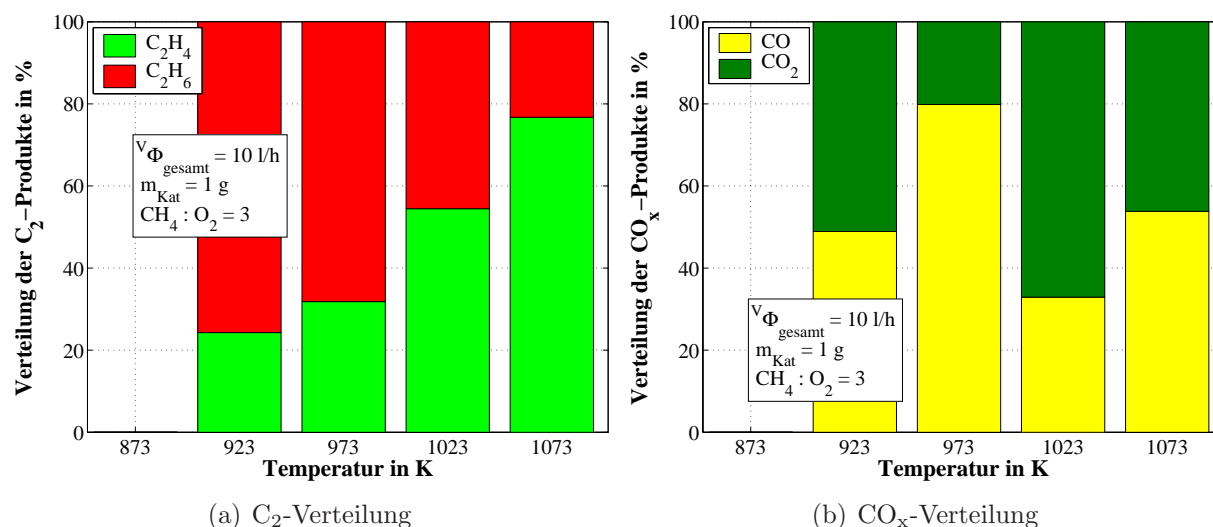


Abbildung 6.7: Produktverteilung am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

### 6.3 Lithiumdotierter Zirkonoxid-Katalysator

Dieser Katalysator hat deutlich bessere Eigenschaften. Sauerstoff wird bei  $T = 1073 \text{ K}$  fast vollständig umgesetzt. Der Methanumsatz (zu sehen in Abbildung 6.5) bleibt zwar mit einem maximalen Wert von 18 % bei 1073 K hinter dem Maximalwert von Barium-Gadoliniumoxid zurück. Dafür wird aber eine viel höhere Selektivität und damit auch Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen beobachtet, wie in Abbildung 6.6 erkennbar ist. Mehr als 90 % C<sub>2</sub>-Selektivität bei einer Temperatur von 1023 K stellen hier das Maximum dar. Die erreichbare Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen ist 7 %. Dieser Vertreter der Metalloxide ist also weit vielversprechender für die OKM.

Ein auffälliger Sachverhalt ist die Charakteristik der Selektivität für C<sub>2</sub>. Letztere durchläuft ein Maximum bei  $T = 1023 \text{ K}$  und fällt bei einer Temperatur von 1073 K auf einen Wert von 41 %. Bei Überschreiten dieser Schwellentemperatur von 1023 K verlagert sich also das Produktspektrum hin zu den Kohlenoxiden. Dass bei 1023 K und 1073 K eine konstante Ausbeute erzielt wird, hängt mit dem im diesem Temperaturbereich steigendem Methanumsatz zusammen.

Die Änderung des Reaktionsgeschehens bei  $T = 1023 \text{ K}$  ist auch in Abbildung 6.7 wieder ablesbar. Ist bei einer Temperatur von 973 K CO noch die Hauptkomponente, verschiebt sich die Zusammensetzung mehr zum CO<sub>2</sub> bei  $T = 1023 \text{ K}$ . Bei höheren Temperaturen werden noch höhere Anteile gemessen.

Für Ethen und Ethan zeigt sich, dass der Anteil an Ethen mit steigender Temperatur zunimmt und bei 1073 K einen Maximalwert von 77 % erreicht. Bei höchster Selektivität (1023 K) wird ein Verhältnis von etwa 1 : 1 gemessen.

## 6.4 Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator

Bei diesem zweiten Vertreter der Klasse der Metalloxide wird ab einer Temperatur von 1023 K vollständiger Sauerstoffumsatz erreicht (Abbildung 6.8). Ebenfalls bei dieser Temperatur wird der maximale Methanumsatz erreicht. Er beträgt 24 % und ändert sich auch bei 1073 K nicht mehr.

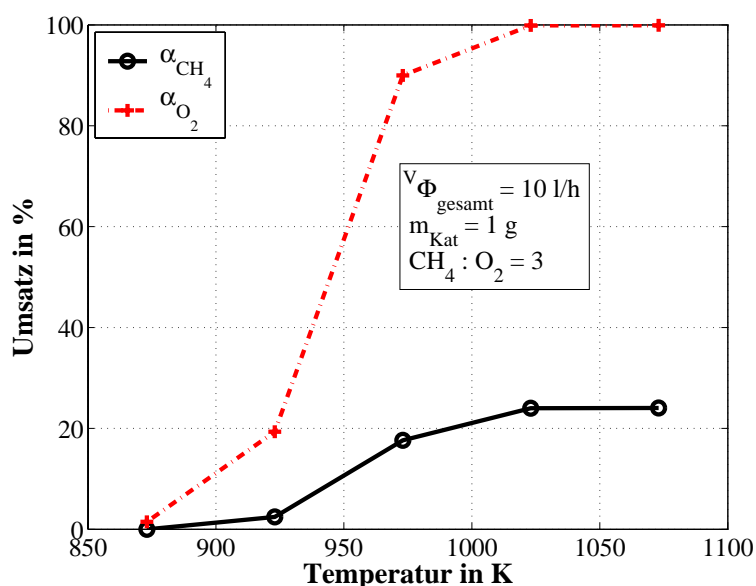


Abbildung 6.8: Methan- und Sauerstoffumsatz am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

Unterhalb einer Temperatur von 1023 K werden keine  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die maximale  $\text{C}_2$ -Selektivität wird mit 26 % bei 1073 K erreicht, wie Abbildung 6.9 zu entnehmen ist. Im Zusammenhang mit dem Methanumsatz ergibt sich somit die höchste Ausbeute zu 6 %, also etwas niedriger, als bei dem vorher betrachteten mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator.

Der Anteil von Ethen am Gesamtspektrum der  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe ist mit 80 % bzw. 95 % positiv zu bewerten (Abbildung 6.10). Bei den Kohlenoxiden ist auffällig, dass ab einer Temperatur von 1023 K der Anteil von  $\text{CO}_2$  ansteigt. Die einsetzende  $\text{C}_2$ -Bildung scheint hier auch die Totaloxidation zum Kohlendioxid zu begünstigen.

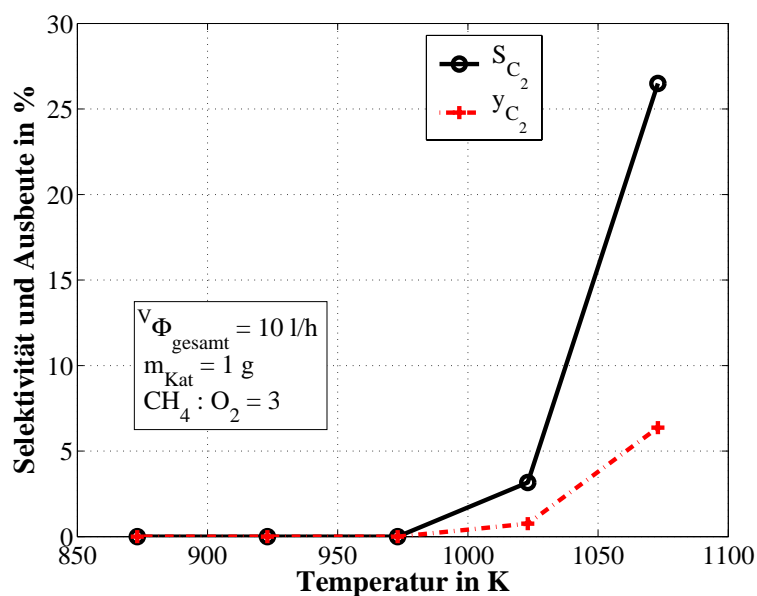


Abbildung 6.9:  $C_2$ -Ausbeute und Selektivität am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

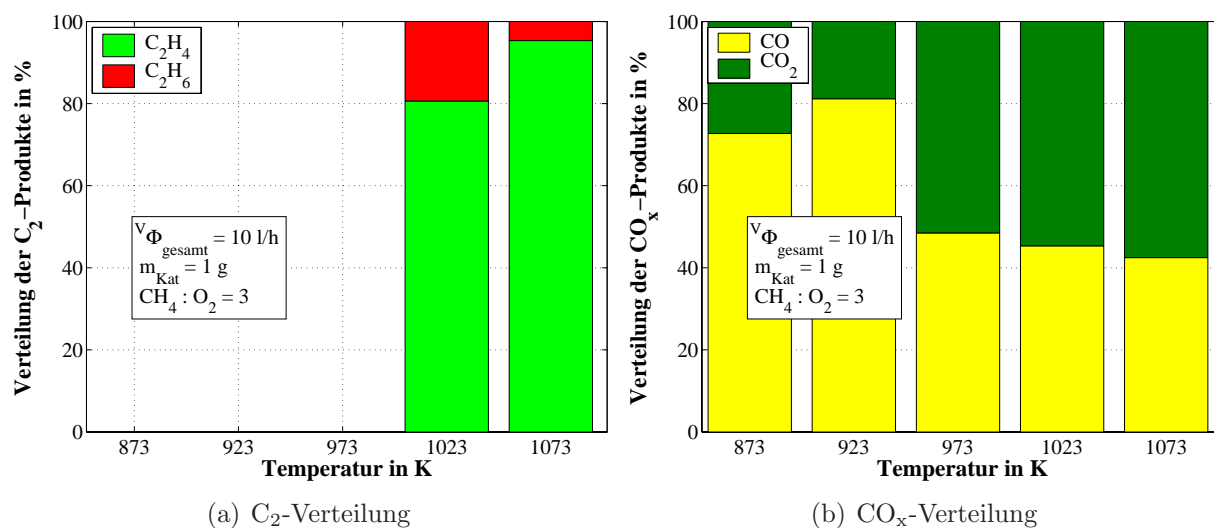


Abbildung 6.10: Produktverteilung am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

## 6.5 Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator

In Anlehnung an [64] wird der mit Rhodium dotierte Molybdän-Aluminiumoxid Katalysator untersucht. Bei der zuvor genannten Arbeit ist bei einer Temperatur von 423 K Aktivität bezüglich der C<sub>2</sub>-Ausbeute ermittelt worden. Im hier betrachteten Temperaturbereich zwischen 873 K und 1073 K überwiegt allerdings die Wandlung von Methan zu den Kohlenoxiden. Bei einem maximalen Methanumsatz von 22 % bei vollständigem Sauerstoffumsatz (Abbildung 6.11) können keine C<sub>2</sub>-Produkte nachgewiesen werden. Durch die Dotierung mit Rhodium werden die oxidativen Eigenschaften des Katalysators begünstigt.

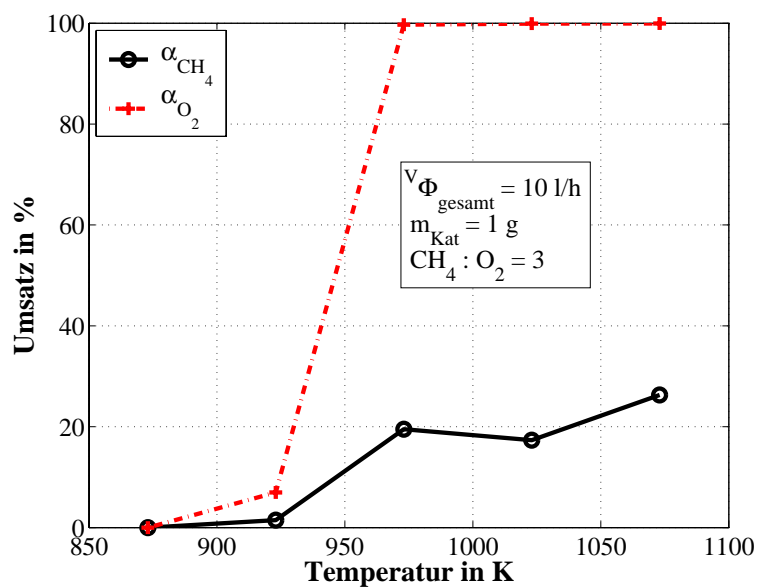


Abbildung 6.11: Methan- und Sauerstoffumsatz am Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

Dies wird unterstützt durch die Verteilung der Kohlenoxide. Aus Abbildung 6.12 kann der in diesem Testfeld höchste Anteil an CO<sub>2</sub> abgelesen werden. Dieser schwankt zwischen 70 % und 90 %.

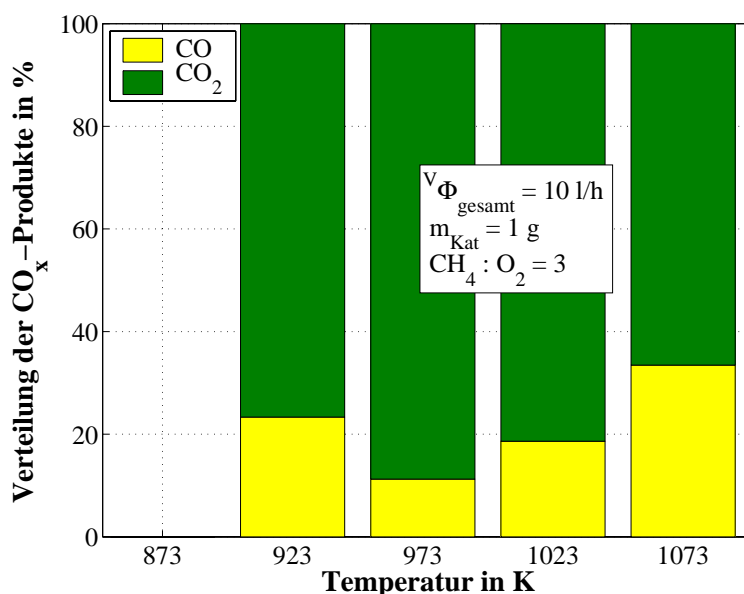


Abbildung 6.12: CO<sub>x</sub> Produktverteilung am Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

## 6.6 Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator

Bei diesem Katalysatorsystem, einem Vertreter der mit Alkalimetall dotierten Erdalkalimetalloxide, wird mit 76 % die zweithöchste C<sub>2</sub>-Selektivität gemessen (Abbildung 6.14). Zwar wird auch hier, wie beim mit Lithium dotierten sulfatierten Zirkonoxid, eine Abnahme der C<sub>2</sub>-Selektivität nachgewiesen, jedoch wird der Maximalwert bereits bei einer Temperatur von 973 K erreicht.

Bei Einbeziehung des Methanumsatzes aus Abbildung 6.13 ergibt sich die im Testfeld höchste Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen von 8 % bei  $T = 1023 \text{ K}$ . Der ungewöhnliche Verlauf der Umsatzkurven, sowohl Methan- als auch Sauerstoff-Umsatz fallen bei  $T = 1073 \text{ K}$  ab, bleibt an dieser Stelle ungeklärt.

Bezüglich der Produktverteilung (Abbildung 6.15) fällt wiederum ein ähnliches Verhalten auf, wie in Abschnitt 6.3. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Zusammensetzung der C<sub>2</sub>-Produkte hin zum Ethen. Bei einer Temperatur von 1073 K ist das Verhältnis etwa 1 : 1. Generell überwiegt hier der Anteil des Kohlendioxids, wobei zu bemerken ist, dass wiederum bei einer Temperatur von 1073 K der Anteil von CO zunimmt. Bei dieser Temperatur verteilen sich die Kohlenoxide im Verhältnis 60 : 40 (CO<sub>2</sub> : CO).

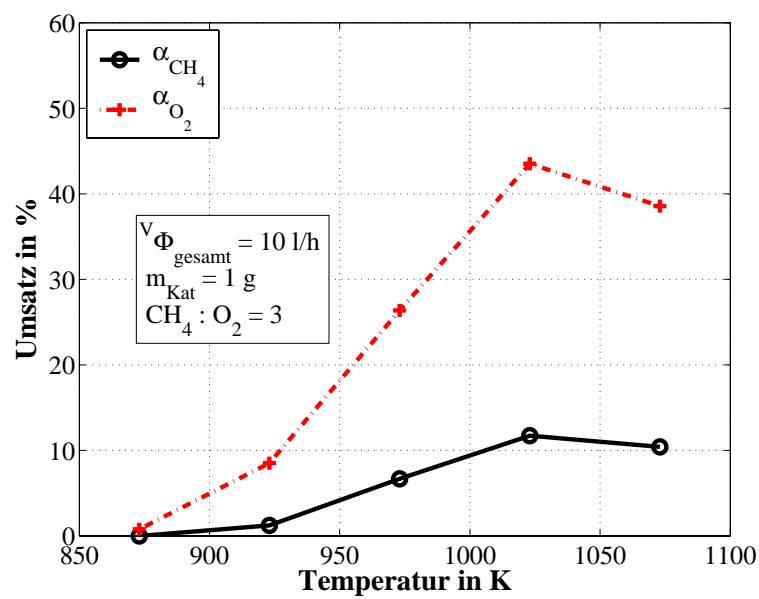


Abbildung 6.13: Methan- und Sauerstoffumsatz am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

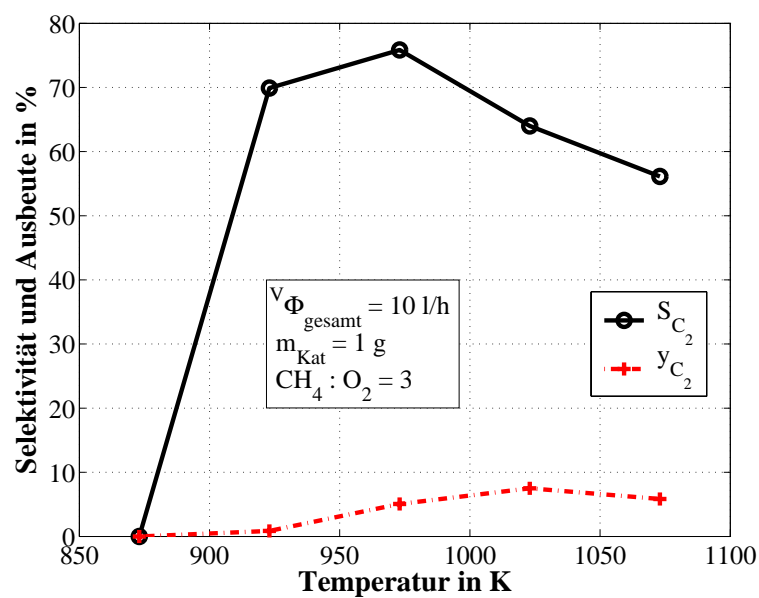


Abbildung 6.14: C<sub>2</sub>-Ausbeute und Selektivität am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur



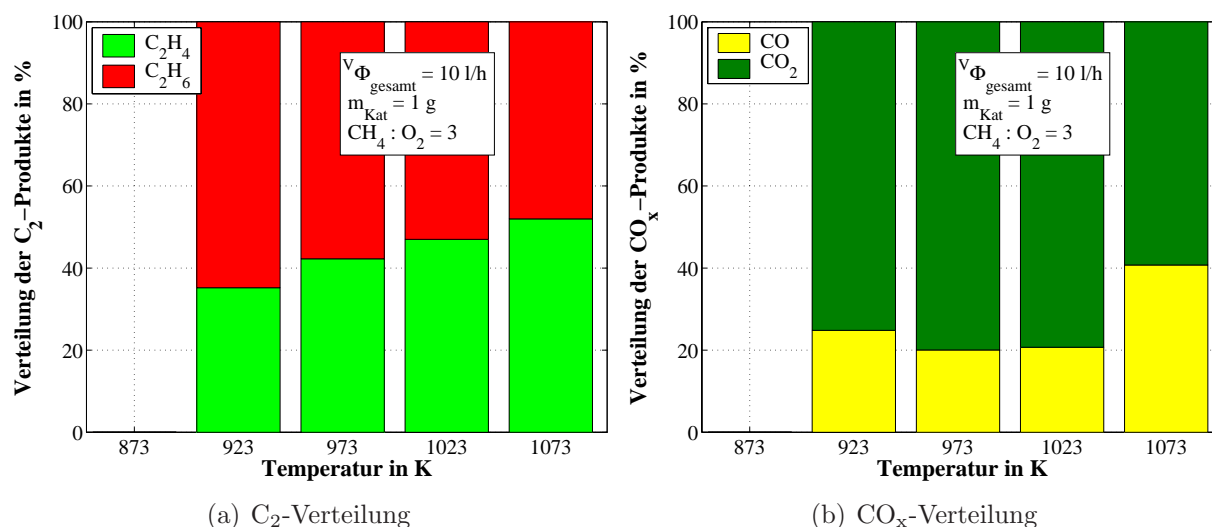


Abbildung 6.15: Produktverteilung am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur

## 6.7 Zusammenfassung

Von den hier untersuchten Katalysatoren sind der Barium-Gadoliniumoxid- und der mit Rhodium dotierte Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator für die oxidative Methanokkupplung völlig ungeeignet. Eine Übersicht über die bei den eingestellten Betriebsbedingungen erreichbare C<sub>2</sub>-Ausbeute gibt Tabelle 6.7.

Katalysator	C <sub>2</sub> -Ausbeute in %	Temperatur in K	Ethen : Ethan (bei dieser Temperatur)
BaO/Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1073	100 : 0
Li <sub>2</sub> O/sZrO	7	1023	54 : 46
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1073	96 : 4
Rh-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	- : -
Li <sub>2</sub> O/MgO	8	1023	52 : 48

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Screeningversuche

Daraus wird auch deutlich, dass prinzipiell die mit Lithium dotierten Katalysatoren (sulfatiertes Zirkonoxid und Magnesiumoxid) und auch Molybdän-Aluminiumoxid ein vergleichbares Potenzial haben. Für weitere Untersuchungen wird aus dieser Gruppe Li<sub>2</sub>O/MgO ausgewählt. Ist die maximale C<sub>2</sub>-Ausbeute mit 8 % auch nicht überragend, so stellt sie doch in diesem Testfeld das Maximum dar. Positiv ist weiterhin zu bewerten, dass dieses Maximum bereits bei 1023 K erreicht wird. Das Ethen zu Ethan Verhältnis dieses Kata-

lysators ist mit 52 : 48 durchschnittlich. Besser eignet sich der Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator, dessen bestes Ethen-Ethan-Verhältnis von 96 : 4 wird aber erst bei  $T = 1073 \text{ K}$  erreicht.

## Versuche mit $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$

Hier werden die in Kapitel 5 beschriebenen Lithium-Magnesiumoxid-Katalysatoren untersucht. Speziell wird der Zusammenhang der Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen mit der BET-Oberfläche untersucht.

Zunächst werden die BET-Analysen vorgestellt, um im Anschluss die reaktionstechnischen Messungen damit vergleichen zu können. Im weiteren Verlauf wird noch ein Dauer-versuch anhand eines ausgewählten Katalysators vorgestellt.

### 7.1 Spezifische Oberfläche

Die BET-Oberflächen der frisch hergestellten Katalysatoren umfassen einen Bereich von drei Größenordnungen. Die untersuchten Proben lassen sich in drei Klassen zusammenfassen:

1. K2, K3, K4 mit BET-Oberflächen kleiner als  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,
2. K11, K13 mit BET-Oberflächen von ca.  $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und
3. K14 mit einer BET-Oberfläche über  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Durch unterschiedliche Präparationsverfahren ist es also gelungen, Proben eines Katalysatorsystems herzustellen, die sich signifikant hinsichtlich ihrer BET-Oberfläche unterscheiden. Genau das war ja auch das Ziel der variierten Präparation.

Aus Abbildung 7.1 lässt sich ermitteln, dass das Sol-Gel-Verfahren die besten Ergebnisse hinsichtlich erreichbarer BET-Oberfläche liefert (K14). Bei den Katalysatoren der zweiten Klasse handelt es sich um eine Mischung aus den beiden Verfahren Sol-Gel und Imprägnierung. Auch mit dem Imprägnierungsverfahren sind spezifische Oberflächen von ca.  $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erzielbar.

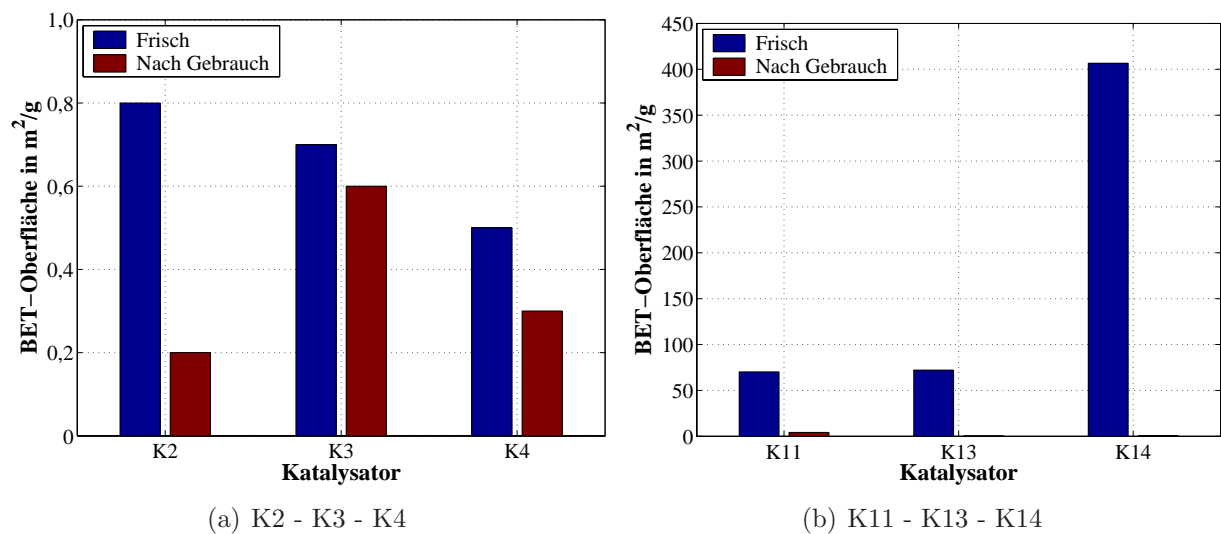


Abbildung 7.1: Spezifische Oberflächen der Katalysatoren vor und nach den Messungen

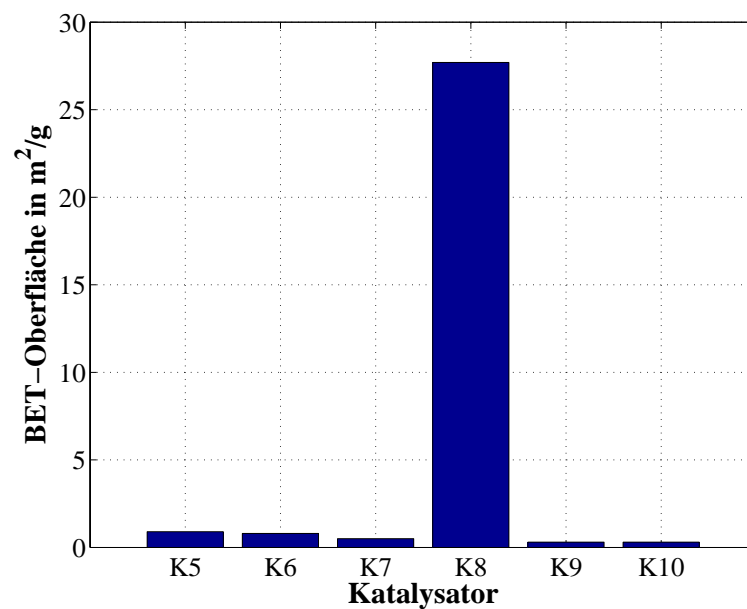


Abbildung 7.2: Variation von Kalziniertemperatur und -dauer bei den Katalysatoren K5 bis K10

Zunächst werden nur die Imprägnier-Katalysatoren betrachtet. Die Kalzinier-temperatur und -dauer ist für alle Proben gleich und kann daher nicht für die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen einflußgebend sein. Vielmehr muss die Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien eingehender untersucht werden.

Die Kombination aus Lithiumkarbonat und Magnesiumoxid für K11 erreicht die höchste spezifische Oberfläche. Sämtliche anderen Versuche, zunächst aus anderen Vorläufern Magnesiumhydroxid herzustellen, um die Einlagerung von Lithium zu erleichtern und die BET-Oberfläche zu vergrößern, sind nicht zielführend. Speziell der Einbau von Lithium in das Oxid-Gitter wird im weiteren Verlauf noch betrachtet werden.

Dazu wird einleitend die in Abbildung 7.2 dargestellte Messreihe gezeigt. Die Ausgangskemikalien sind hier Magnesiumhydroxid und Lithiumkarbonat. Mischungen dieser Vorläufer werden bei zwei verschiedenen Temperaturen (1073 K und 1273 K) für unterschiedliche Dauer von einer halben bis zu zehn Stunden kalziniert (siehe Tabelle 5.1.1 auf Seite 47). Die Probe K8 besteht ausschließlich aus Magnesiumhydroxid, es wird kein Lithiumvorläufer hinzugegeben. Die Kalzinierdauer und -temperatur ist identisch mit denen der Proben K2 bis K4.

Für die Katalysatoren K5 bis K7, die bei 1073 K kalziniert werden, zeigt sich ein leichter Rückgang der BET-Oberfläche mit längerer Kalzinierdauer. Bei den Proben K9 und K10 kann dieser Rückgang auch mit längerer Dauer nicht beobachtet werden. Durch die höhere Temperatur (1273 K) scheint der Endwert von  $0,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erreicht. Der Maximalwert wird mit  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bei K5 gemessen.

Sehr interessant ist die BET-Oberfläche von K8. Diese Probe wird ebenfalls mit 1073 K kalziniert. Die Kalzinierungsdauer liegt zwischen der von K6 und K7. Allerdings wird bei dieser Probe eine BET-Oberfläche von  $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  gemessen.

Theoretisch zu erwarten wäre ein Wert von etwa  $0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Durch diese Diskrepanz lässt sich folgern, dass durch die Anwesenheit eines weiteren Vorläufers, in diesem Fall Lithiumkarbonat, von vorneherein eine weit geringere spezifische Oberfläche zu erwarten ist. Durch den Einbau von Lithium in das Magnesiumoxidgitter wird also bei diesem Herstellungsverfahren eine sehr geringe BET-Oberfläche erhalten. Auf diesen Sachverhalt wird später noch eingegangen werden.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass die hergestellten Proben einem Alterungsprozess unterworfen sind, der sich in einer Abnahme der BET-Oberfläche nach Einsatz in der Versuchsanlage und Gebrauch darstellt. Es wird festgestellt, dass nach der Durchführung der reaktionstechnischen Experimente die spezifische Oberfläche zum Teil drastisch zurückgeht (siehe Abbildung 7.1).

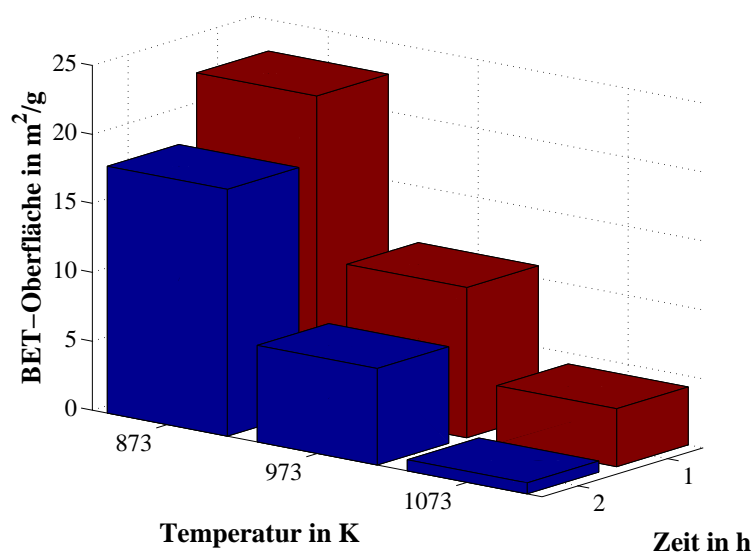


Abbildung 7.3: Einfluss von thermischer Behandlung auf die BET-Oberfläche von K14

Dies betrifft zwar auch die Katalysatoren der ersten Klasse, da jedoch deren Startwerte schon relativ gering sind ( $< 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), ist auch die Abnahme nicht groß. Die absoluten Werte liegen zwischen 0,2 und  $0,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Wesentlich größer ist der Rückgang bei den Proben der zweiten und dritten Klasse. Für K11 ist ein Endwert von etwa  $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , für K13 und K14 von  $0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  zu verzeichnen.

Um nun zu ermitteln, innerhalb welchen Zeitraumes diese Deaktivierung stattfindet, werden Proben von K14 thermisch behandelt. Dazu wird diese Probe zunächst wie beschrieben kalziniert. Anschließend werden Teilproben dieses Katalysators bei verschiedenen Temperaturen für ein oder zwei Stunden bei Luftatmosphäre im Muffelofen behandelt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Abnahme der BET-Oberfläche mit steigender Behandlungstemperatur ist offensichtlich. Wird zudem die Verweildauer von einer auf zwei Stunden erhöht, so sinkt die spezifische Oberfläche weiterhin ab.

Bereits nach einer Stunde bei 873 K ist der Flächenwert merklich von über  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auf  $22,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  gesunken. Nach zwei Stunden bei 1073 K bleibt nur noch  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass während des Betriebes eines solchen Katalysators bereits innerhalb weniger Minuten mit einem merklichen Rückgang der Aktivität zu rechnen ist. Um dies zu validieren, wird im weiteren Verlauf ein Dauerversuch durchgeführt (siehe Abschnitt 7.6). Zunächst wird jedoch eine bildgebende Methode eingesetzt, die Rasterelektronenmikroskopie (REM).

## 7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Visualisierung des Unterschiedes der Proben zwischen frischem und gemessenem Zustand werden REM-Photos aufgenommen. Es werden Katalysatoren der Klasse Eins und Zwei vorgestellt.

Die Proben müssen für diese Untersuchungen durch Bedampfen mit Kohlenstoff vorbehandelt werden. Dazu wird ein kleiner Teil der pulverförmigen Probe auf einen Probenhalter aufgebracht und dort fixiert. Anschließend erfolgt das Bedampfen, um die Leitfähigkeit der Probe sicher zu stellen (Näheres siehe Anhang A.3.1).

Betrachtet man die „vorher“ und „nachher“ Aufnahmen in Abbildung 7.4, so fällt kaum ein Unterschied bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit auf. Die Oberfläche im Zustand Frisch, als auch im Zustand nach Gebrauch besteht aus kleinen Stäben und Kugeln der Größenordnung  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Jedoch wirken diese in Teilabbildung b, also in benutztem Zustand, weniger scharf abgegrenzt. Die vorher scharfen Konturen wirken leicht „angeschmolzen“.

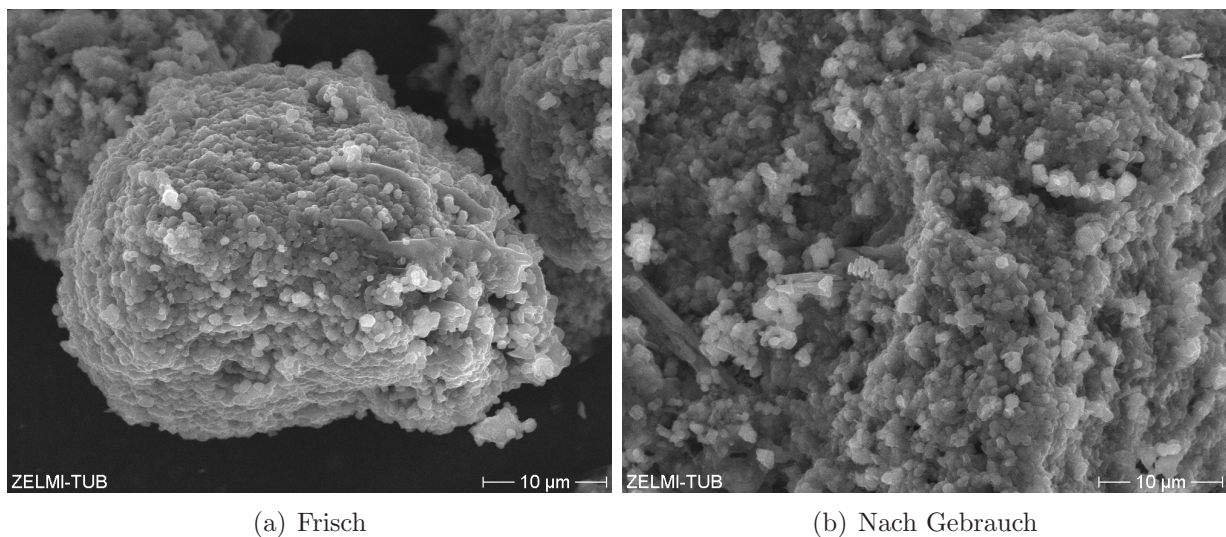


Abbildung 7.4: REM-Aufnahme von K2

Dieser Effekt ist noch deutlicher in Abbildung 7.5 zu sehen. Hier ist ein Katalysator K4 nach Gebrauch zu sehen. Deutlich ist wiederum ein Bereich mit Kugeln und Stäben, wie auch in Abbildung 7.4 zu sehen. Aber auch ein Bereich, wo diese Struktur zugunsten eines kontinuierlichen Überzuges zurückweicht.



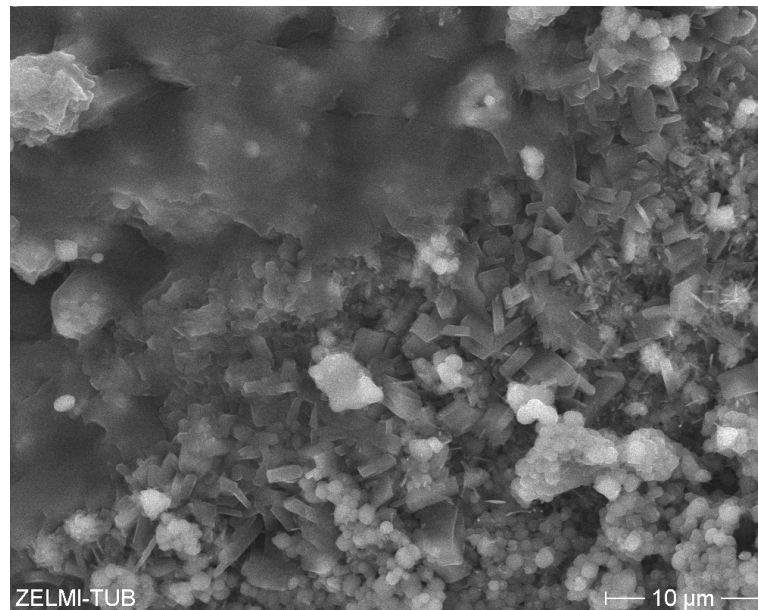
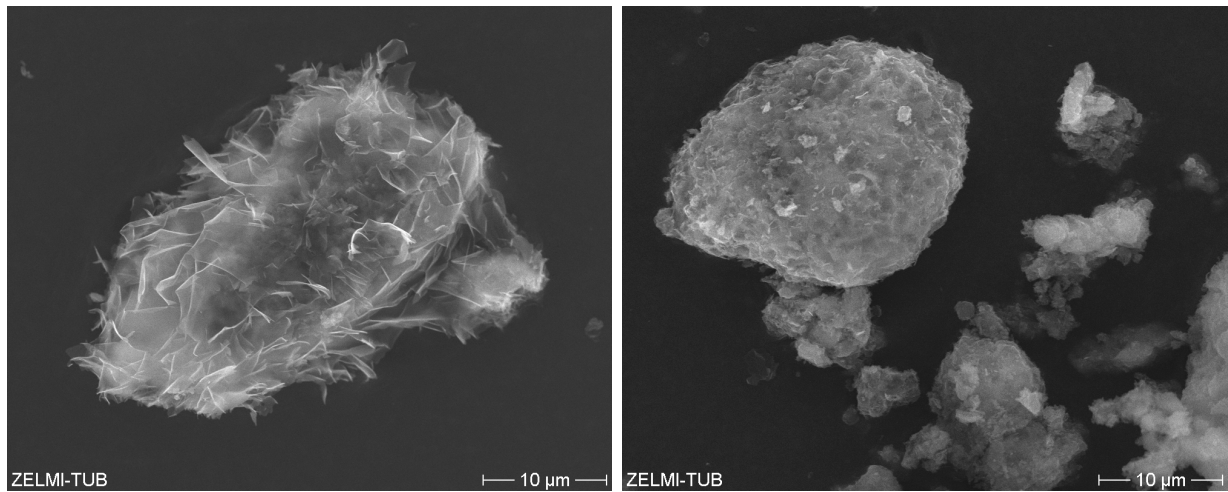


Abbildung 7.5: REM-Aufnahme von K4 nach Gebrauch



(a) Frisch

(b) Nach Gebrauch

Abbildung 7.6: REM-Aufnahme von K11



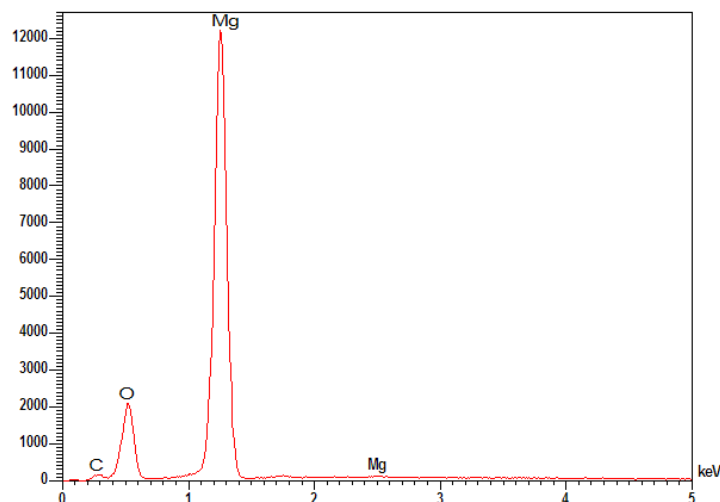


Abbildung 7.7: EDS-Spektrum von K2

Jedoch geht bei diesen beiden Proben die Änderung der Oberflächenstruktur nicht mit einer signifikanten Änderung der messbaren spezifischen Oberfläche einher. Anders ist dies in Abbildung 7.6. Hier ist eine Probe von K11 (vorher  $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , nachher  $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) zu sehen. Im unbenutzten Zustand ist eine gazeartige Oberflächenstruktur vorhanden, die nach Gebrauch des Katalysators im Reaktor zwar immer noch vorhanden, jedoch weit weniger stark ausgeprägt ist. Dieser Katalysator hat, im Vergleich mit K2 und K4, eine gänzlich andere Oberflächenstruktur. Von den bei den anderen Proben beobachteten scharfen Geometrien an der Oberfläche ist hier nichts zu finden. Diese Abweichung findet sich ja auch in den gemessenen BET-Oberflächen wieder.

Bei allen drei Abbildungen 7.4, 7.5 und 7.6 fallen außerdem Bereiche unterschiedlicher Färbung bzw. Graustufung auf. Bei Elementanalysen mit Hilfe von Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) (siehe Anhang A.3.2) in kleinen, abgegrenzten Bereichen unterschiedlicher Färbung bzw. Graustufung an diversen Proben können jedoch immer nur die gleichen Elemente nachgewiesen werden. Diese sind Magnesium, Sauerstoff und Kohlenstoff (siehe Abbildung 7.7). Letzterer ist nachweisbar, weil die Probe zur Erhöhung der Leitfähigkeit damit bedampft wird. Bei den verschiedenen Messungen schwanken die Intensitäten der einzelnen Elemente leicht. Andere Elemente, wie z. B. Lithium können jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Methode ist hier ausschließlich qualitativ angewendet worden. Der Gehalt einer bestimmten Komponente in einer Probe ist nicht nachgewiesen worden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass Katalysatorproben unterschiedlicher Klassen voneinander verschiedene Oberflächenstrukturen aufweisen. Diese Oberflächenstrukturen ändern sich durch Einsatz in der Versuchsanlage.

## 7.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Begleitend zu den REM-Untersuchungen werden noch Atomabsorptionsspektroskopie-Untersuchungen (AAS siehe Anhang A.4) aufgenommen, mit dem Ziel, den Lithium-Gehalt in den Proben zu ermitteln. Bis auf Katalysator K14, bei dem dies aus Zeitgründen nicht mehr möglich war, kann für alle Proben der zwei anderen Klassen der avisierte Lithium-Gehalt von drei Prozent bei frischen Proben bestätigt werden. Ob ein Lithium-Verlust während der katalytischen Reaktion, wie er in der Literatur berichtet wird, auftritt, wurde hier nicht weiter untersucht.

## 7.4 Röntgendiffraktometrie

Bereits in Abschnitt 7.1 ist auf die Bedeutung des Lithiums bzw. dessen Vorläufers beim Einbau in das Oxidgitter eingegangen worden. Mit Hilfe der AAS ist ermittelt worden, dass sich das in den Produktionsprozess eingegebene Lithium auch in der Probe wiederfindet. Um nun weitere Erkenntnisse darüber zu erlangen, in welcher Form Lithium in das Gitter eingebaut wird, werden Röntgendiffraktogramme (XRD) aufgenommen. Diese Methode ist in Anhang A.2 beschrieben.

Mit Hilfe dieser Analyseverfahren soll ermittelt werden, in Form welcher Verbindung Lithium in der Probe vorliegt. Ein fehlendes Signal für alle Lithium-Verbindungen deutet auf den vollständigen Einbau des Lithiums in das Magnesiumoxidgitter hin. Dies ist wiederum eine qualitative Methode, so dass ausschließlich das Fehlen oder Vorhandensein solcher Verbindungen beurteilt werden kann.

Die auftretenden unerwünschten Lithium-Verbindungen sind Lithium-Karbonat und -Hydroxid. Andere Lithium-Verbindungen sind generell nicht beobachtet worden. Das Hydroxid ist hierbei eine Randerscheinung. In den meisten Fällen, in denen unerwünschte Lithium-Verbindungen ermittelt werden, handelt es sich um Lithium-Karbonat.

Das in Abbildung 7.8 gezeigte Diffraktogramm zeigt bei Intensität  $250 \cdot 10^3$  die Linie für den Katalysator K14. Sie weist die typischen, mit M gekennzeichneten Linien des Magnesiumoxids auf. Interessanter ist jedoch das Fehlen eines Ausschlages bei  $32^\circ$ . An dieser Stelle wäre ein Signal für Lithiumkarbonat zu erwarten. Sehr deutlich kann dies an der Probe gesehen werden, die bei Intensität  $100 \cdot 10^3$  dargestellt ist. Sie dient hier ausschließlich der Verdeutlichung.

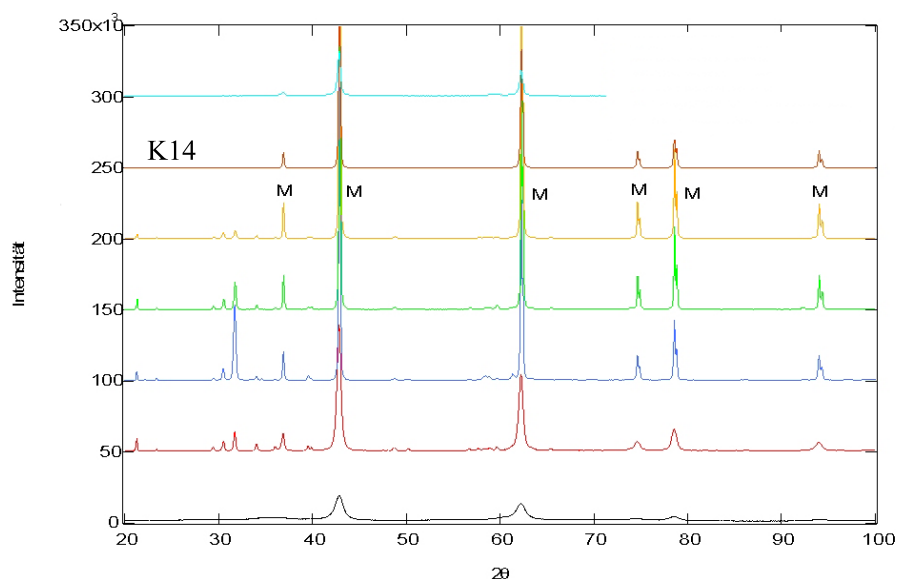


Abbildung 7.8: XRD-Untersuchung am K14

Keine Lithium-Verbindungen werden bei den Proben K14, K13 und K11 gemessen. Hier ist also das Lithium vollständig in das Magnesiumoxid-Gitter eingebaut. Bei den Katalysatoren K2, K3 und K4 finden sich Lithiumkarbonate. Bei K3 außerdem ein Lithiumhydroxid. Bei diesen Katalysatoren ist also aufgrund der Herstellung der gewünschte Lithium-Masseanteil vorhanden, jedoch nicht wunschgemäß in das Oxidgitter eingebaut. Eine quantitative Aussage, im Sinne von, wieviel Lithium ist richtig eingebaut, wieviel falsch, kann hiermit nicht geleistet werden.

## 7.5 Aktivität

Bei allen hier durchgeführten Messungen werden die in Tabelle 7.5 aufgelisteten Betriebsparameter eingestellt. Die hier dargestellten Messergebnisse beruhen auf jeweils drei Wiederholungsmessungen, deren Abweichung untereinander weniger als fünf Prozent beträgt.

Wie im weiteren Verlauf zu sehen sein wird, lassen sich die hier erzielten Ergebnisse wiederum in Klassen einteilen, die mit denen im Abschnitt 7.1 eingeführten Katalysatorklassen, abhängig von deren spezifischer Oberfläche im Urzustand, korrespondieren.

Abbildung 7.9 zeigt den Umsatzgrad von Methan für die verwendeten Katalysatoren. Dabei liegen die Katalysatoren der ersten Klasse (K2, K3, K4 dargestellt in Teilabbildung a) relativ dicht beisammen. Der Methanumatzgrad steigt mit der Temperatur an und der Maximalwert wird für alle drei Proben bei maximaler Temperatur ermittelt. K2 und K4

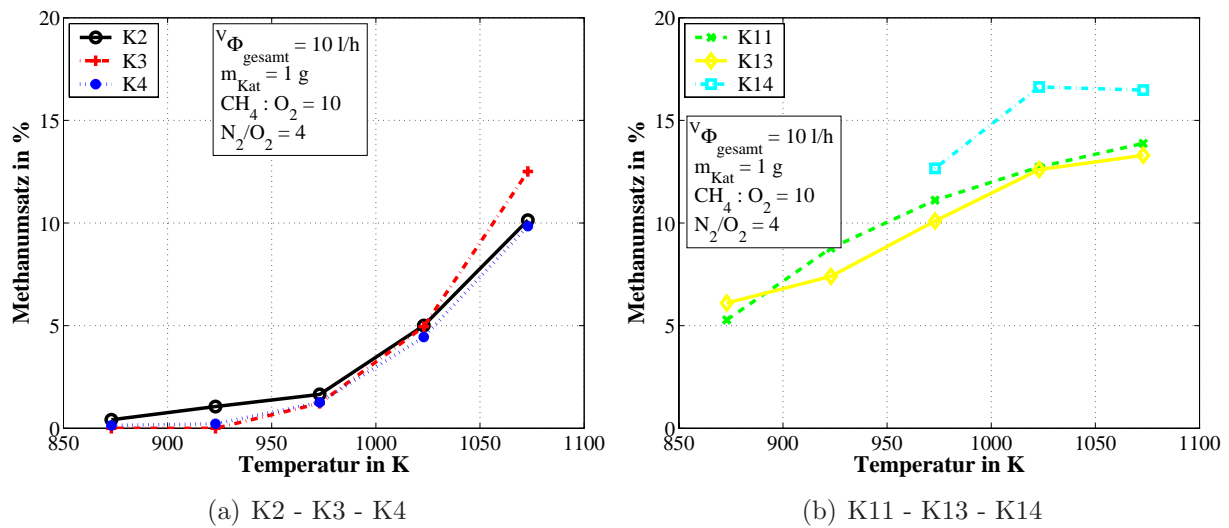


Abbildung 7.9: Methanumsatz als Funktion der Temperatur

Parameter	Wert
Gesamtvolumenstrom in $\text{lh}^{-1}$	10
Einwaage Katalysator in g	1
$\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2$	10 : 1 : 4
Temperaturbereich in K	873 - 1073
modifizierte Verweilzeit in $\text{ghl}^{-1}$	0,1
Lückengrad $\epsilon$	0,4
Verweilzeit in s	0,009

Tabelle 7.1: Betriebsparameter bei den Umsatzmessungen mit den Katalysatoren K2, K3, K4, K11, K13, K14

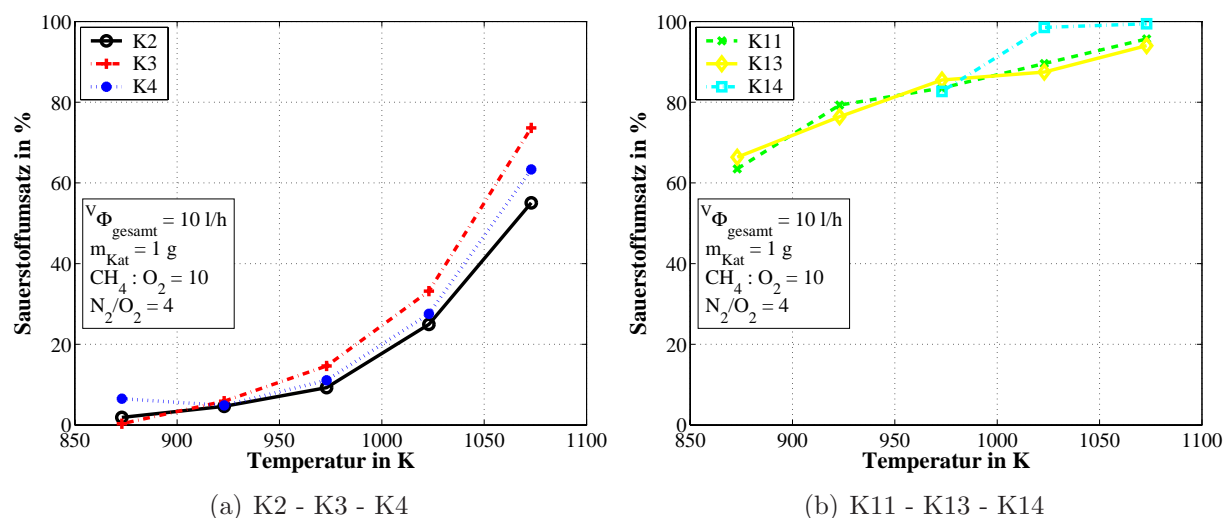


Abbildung 7.10: Sauerstoffumsatz als Funktion der Temperatur

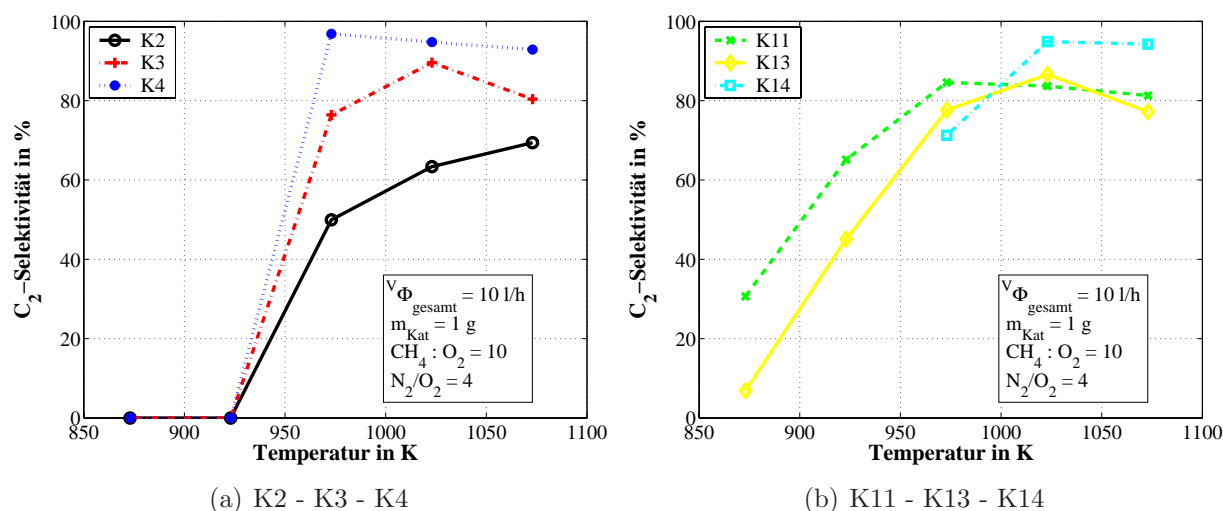
setzen zehn Prozent des eingesetzten Methans um, K3 liegt bei der Endtemperatur mit einem Wert von über zwölf Prozent leicht über den beiden anderen. Zu bemerken ist, dass bis zu einer Temperatur von 973 K für alle drei Proben weniger als zwei Prozent Umsatz gemessen werden.

Für die weiterhin betrachteten Katalysatoren sieht dieser Sachverhalt deutlich anders aus. Die Proben der zweiten Klasse (K11, K13) beginnen bereits bei einer Temperatur von 873 K mit einem Methanumsatzgrad von ca. sechs Prozent und erreichen im weiteren Verlauf einen Maximalwert von 14 % bei 1073 K. Für den Katalysator K14 sind diese Experimente ausschließlich im Temperaturbereich von 973 bis 1073 K durchgeführt worden. Der Vertreter dieser dritten Klasse startet bei 973 K mit einem Methanumsatzgrad von 13 % und erreicht ab 1023 K einen konstanten Umsatzgrad von mehr als 16 %.

Der Grund für diesen konstant bleibenden Umsatzgrad für Methan bei diesen Temperaturen ist aus Abbildung 7.10 ersichtlich. Hier ist der Sauerstoffumsatzgrad für die verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Bereits ab 1023 K wird für K14 ein Sauerstoffumsatzgrad von 100 % erreicht. Daher kann auch nicht mehr Methan umgesetzt werden.

In Analogie zum Methanumsatzgrad erreichen auch hier die Katalysatoren der zweiten Klasse (K11, K13) einen entsprechend höheren Umsatzgrad für Sauerstoff. Beginnend bei 63 % steigt dieser mit zunehmender Temperatur auf einen maximalen Endwert von 96 % bei einer Temperatur von 1073 K.

Die Katalysatoren der ersten Klasse (K2, K3, K4) verzeichnen erst ab einer Temperatur von 923 K einen Sauerstoffumsatzgrad von fünf Prozent, welcher mit steigender Temperatur

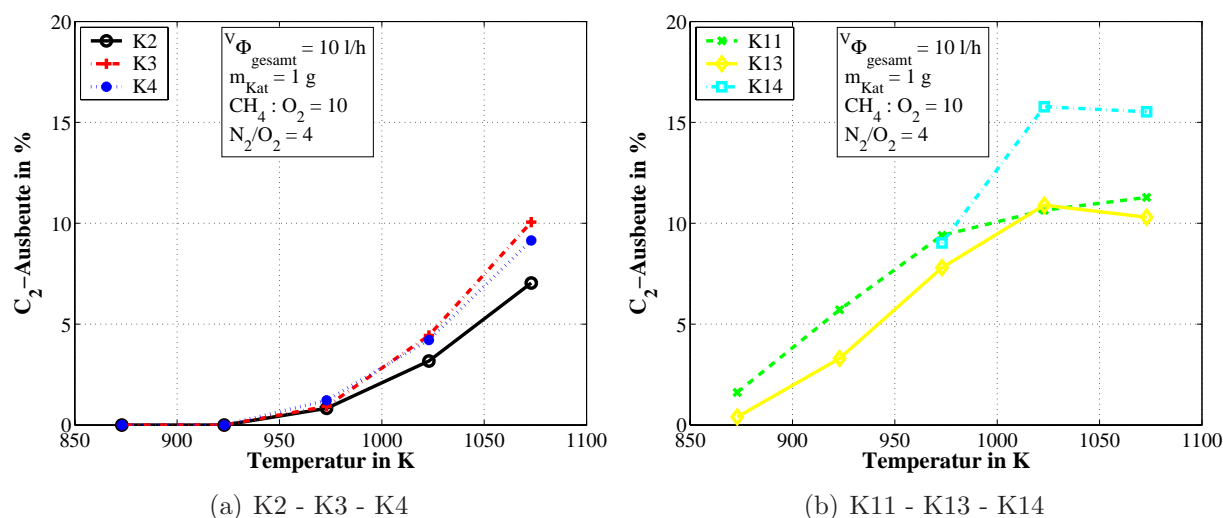
Abbildung 7.11: C<sub>2</sub>-Selektivität als Funktion der Temperatur

Werte von 55 bis 72 % erreicht. Katalysator K3 zeigt im Vergleich dieser drei untereinander die höchste Aktivität.

Eine größere Spreizung zeigt sich bei der C<sub>2</sub>-Selektivität der Katalysatoren der ersten Klasse (Abbildung 7.11). Bis zu einer Temperatur von 923 K ist hier keinerlei Aktivität zu sehen. Oberhalb dieser Temperatur steigt die C<sub>2</sub>-Selektivität jedoch stark an. Innerhalb dieser Klasse liegt folgende Reihenfolge vor: K4 > K3 > K2. Die jeweiligen Maximalwerte der einzelnen Katalysatoren sind 97 % für K4, 90 % für K3 und 69 % für K2. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich der Maximalwert innerhalb dieser Reihe zu höheren Temperaturen verschiebt. So erreicht K4 bei 973 K ein Maximum, während dies bei Katalysator K3 bei 1023 K und bei K2 bei 1073 K eintritt.

Hier spiegelt sich eventuell ein Sachverhalt wider, der in Abschnitt 7.4 bereits Erwähnung gefunden hat. Obwohl der Lithium-Gehalt aller drei Proben dieser ersten Klasse gleich ist, werden hier mittels XRD-Analysen Lithium-Verbindungen (Karbonat und Hydroxid) nachgewiesen, die demzufolge Lithium enthalten, das nicht in das Magnesiumoxid-Gitter integriert ist. Dadurch kann die Anzahl der aktiven Zentren bei diesen drei Proben variieren, obwohl die BET-Oberfläche nahezu konstant ist.

Bei den Katalysatoren K11 und K13 in Teilabbildung b ist ähnliches zu beobachten. Generell erreicht K11 höhere Werte als K13. Letzterer hat bei einer Temperatur von 1023 K jedoch eine leicht höhere C<sub>2</sub>-Selektivität als K11 und erreicht an dieser Stelle ein Maximum von 87 %. Das Maximum von K11 wird bereits bei 973 K erreicht und beträgt 85 %.

Abbildung 7.12:  $\text{C}_2$ -Ausbeute als Funktion der Temperatur

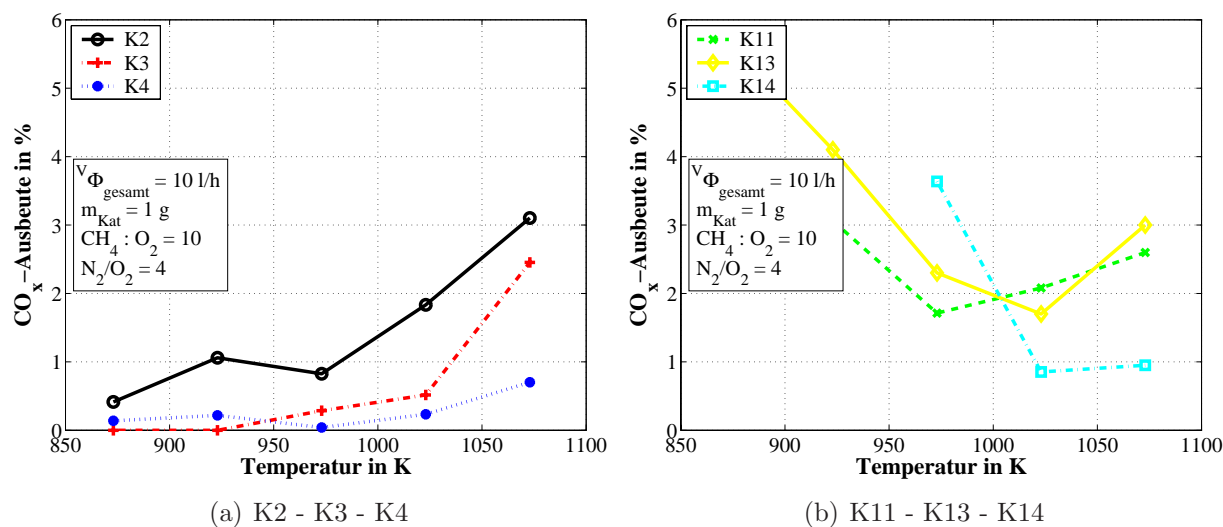
Die  $\text{C}_2$ -Selektivität des Katalysators K14 liegt bei einer Temperatur von 973 K unterhalb der Werte, die K11 und K13 erreichen. Bei höheren Temperaturen steigt dessen  $\text{C}_2$ -Selektivität aber auf Werte, die oberhalb der beiden anderen liegen. Es werden 95 % bzw. 94 % gemessen.

Der deutliche Unterschied der drei Katalysatorklassen untereinander zeigt sich auch bei der Ausbeute bezüglich der  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe. Die Werte sind Abbildung 7.12 zu entnehmen. Die Proben der Klasse Eins erreichen bei einer Temperatur von 973 K eine  $\text{C}_2$ -Ausbeute von ca. einem Prozent. Die Maximalwerte werden bei 1073 K gemessen. Die Reihenfolge lautet hier: K3 (10 %) > K4 (9 %) > K2 (7 %).

Die Proben der Klasse Zwei erreichen zwar keine wesentlich höheren Maximalwerte (jeweils ca. 11 % für K11 bei 1073 K und für K13 bei 1023 K). Dafür ist mit diesen Katalysatoren bereits bei 973 K eine Ausbeute von 8 % (K13) bzw. 9 % (K11) erreichbar. Gegenüber einem Prozent bei der Klasse Eins eine deutliche Verbesserung.

Bei dieser Temperatur liegt die  $\text{C}_2$ -Ausbeute von K14 mit denen von K11 und K13 noch auf einem Niveau. Bei steigenden Temperaturen ist jedoch eine Verbesserung dieses Wertes um 50 % zu verzeichnen. Es kann eine Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen von fast 16 % gemessen werden. Dieses ist der Höchstwert aller betrachteten Katalysatoren.

Der Maximalwert von K13 und K14 bei 1023 K korrespondiert mit den Maxima bei der  $\text{C}_2$ -Selektivität. Das bei 973 K vorliegende Ausbeutemaximum von K11 ist hier nicht zu sehen,

Abbildung 7.13: CO<sub>x</sub>-Ausbeute als Funktion der Temperatur

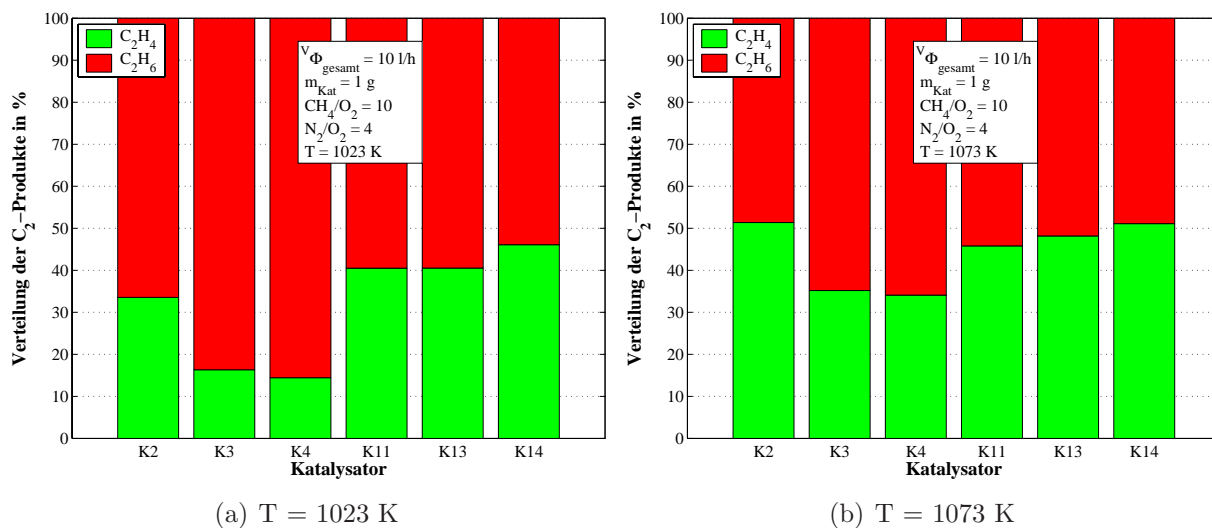
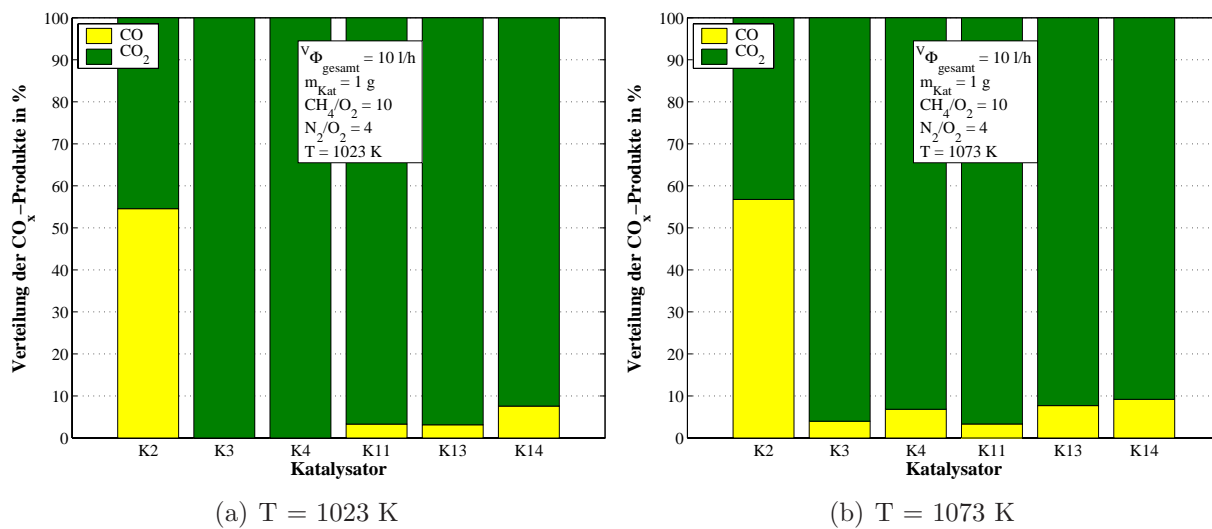
weil der leichte Rückgang in der Selektivität durch einen weiter steigenden Methanumsatzgrad aufgehoben wird. Dies führt dazu, dass die Ausbeute für diese Probe das Maximum bei 1073 K erreicht.

Wegen der hohen Methanumsatzgrade, aber relativ geringen C<sub>2</sub>-Selektivitäten der Katalysatoren der Klassen Zwei und Drei resultieren bei Temperaturen unterhalb 1023 K entsprechend hohe Ausbeuten an Kohlenoxiden, wie in Abbildung 7.13 zu sehen ist. Prinzipiell ist dieser Effekt gegenläufig zu den Proben der Klasse Eins. Diese bilden kaum Kohlenoxide bei Temperaturen von 873 K. Betrachtet man höhere Temperaturen, so werden steigende Ausbeuten gemessen. Maximal werden drei Prozent CO<sub>x</sub> gebildet.

Die in Abbildung 7.14 zu sehende Verteilung der C<sub>2</sub>-Produkte auf die einzelnen Komponenten Ethan und Ethen (dargestellt für 1023 K und 1073 K) zeigt generell einen Anstieg des Ethen-Anteils am C<sub>2</sub>-Produktstrom beim Sprung von 1023 K auf 1073 K. Sämtliche Ethen-Anteile liegen unterhalb 52 %. Von besonderem Interesse sind natürlich die Werte für die Katalysatoren K11, K13 und K14, weil an diesen die höchsten Ausbeuten an Ethan und Ethen gemessen werden können. Bei beiden betrachteten Temperaturen zeigen diese Proben in der Reihenfolge K11 - K13 - K14 größere Ethen-Anteile. Für die höhere der beiden betrachteten Temperaturen ergeben sich auch für alle Proben jeweils höhere Ethen-Anteile.

Bezüglich der Verteilung der Kohlenoxide fällt auf, dass bis auf den Katalysator K2 sämtliche Proben hauptsächlich Kohlendioxid im Produktstrom aufweisen. Dies kann aus Abbildung 7.15 entnommen werden. Bei einer Temperatur von 1073 K erhöht sich der Kohlenmonoxid-Anteil etwas, jedoch werden nie mehr als zehn Prozent CO-Anteil gemessen.



Abbildung 7.14:  $\text{C}_2$ -VerteilungAbbildung 7.15:  $\text{CO}_x$ -Verteilung

sen.

Dies steht im Widerspruch zu der Gleichgewichtsbetrachtung im Anhang C. Bei den hier betrachteten Temperaturen ist im Gleichgewicht CO das Hauptprodukt. Ab einer Temperatur von 900 K ist die Ausbeute an CO<sub>2</sub> vernachlässigbar. Die Verweilzeit ist mit 9 ms zu niedrig, als das sich die Gleichgewichtslage einstellen könnte.

Nur bei K2 entfallen ca. 55 % der gebildeten Kohlenoxide auf das CO, jedoch ist die insgesamt gebildete Menge sehr niedrig (CO<sub>x</sub>-Ausbeuten von zwei bzw. drei Prozent bei den betrachteten Temperaturen).

## 7.6 Dauerversuch

Um nun zu ermitteln, wie sich der in Abschnitt 7.1 beschriebene drastische Rückgang der BET-Oberfläche des Katalysators K14 im Betrieb bemerkbar macht, wird mit dieser Probe ein Dauerversuch durchgeführt.

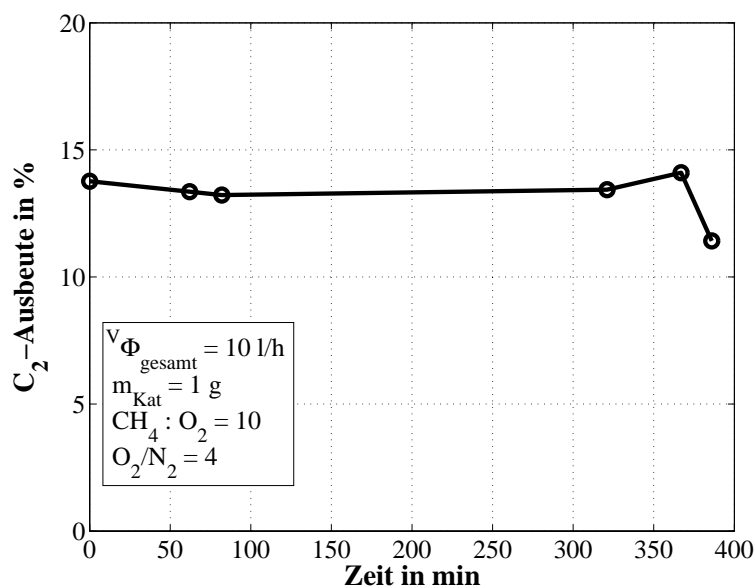


Abbildung 7.16: Dauerversuch am Katalysator K14

In Abbildung 7.16 ist die Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen über der Versuchsdauer aufgetragen. Die Temperatur beträgt 1023 K. Es kann leicht abgelesen werden, dass die Ausbeute für einen Zeitraum von etwas sechs Stunden konstant bleibt und erst danach abzufallen beginnt. Auffällig ist weiterhin, dass die bei dieser Temperatur zuvor gemessenen

Werte von fast 16 %  $\text{C}_2$ -Ausbeute leicht unterschritten werden. Die absolute Abweichung beträgt bis zu 2,5 %. Hierbei handelt es sich um einen Einzelversuch, der nicht wiederholt wurde.

Über den Grund für diese Diskrepanz zwischen scheinbarer Stabilität über sechs Stunden hinweg und nahezu sofortiger Abnahme der BET-Oberfläche bei Reaktionsbedingungen kann hier nur spekuliert werden.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die BET-Oberfläche zwar initial von Bedeutung ist. Die Reaktion aber, bei der es sich um einen Radikalmechanismus handelt, auch in der Gasphase weiter läuft. Das würde bedeuten, dass durch die anfangs vorhandene hohe BET-Oberfläche eine große Anzahl Methylradikale erzeugt wird. Im weiteren Verlauf nimmt die Oberfläche zwar wie nachgewiesen ab, allerdings könnte die in Abschnitt 2.1.3 Gleichung (2.12) postulierte Gasphasenreaktion für eine weitere Bildung von Ethan, unabhängig von der Oberfläche, sorgen.

Hierbei reagiert ein Methylradikal mit einem Methanmolekül zu einem Ethanmolekül und einem Wasserstoffatom. Durch die Gaszusammensetzung (sehr hoher Methananteil, geringer Sauerstoffanteil) ist die Reaktion in Gleichung (2.12) zusätzlich begünstigt. Ein rein homogener Prozess kann ausgeschlossen werden, wie die Ergebnisse in Abschnitt 6.1 zeigen. Dort wird ausschließlich Kohlenmonoxid als Produkt detektiert.

Der Rückgang der  $\text{C}_2$ -Ausbeute in Abbildung 7.16 bei einer Versuchsdauer von etwa sechs Stunden würde demnach bedeuten, dass die BET-Oberfläche den Wert unterschritten hat ab dem die Bildung von Methylradikalen nicht mehr ausreichend ist. Die Bildung von  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen kommt dann zum Erliegen.

Eine weitere mögliche Erklärung liegt in der Methode der Oberflächenmessung begründet. Die BET-Oberfläche einer Probe wird im kalten Zustand bestimmt. Der gemessene Rückgang der spezifischen Oberfläche bezieht sich also auf eine abgekühlte Probe. Dies sagt nicht zwangsläufig etwas über den Zustand bei Reaktionsbedingungen aus. Prinzipiell ist es also möglich, dass die Abnahme der spezifischen Oberfläche erst nach Entnahme der Probe aus der Versuchsanordnung erfolgt. Bei Reaktionsbedingungen sind eventuell weit mehr aktive Zentren zugänglich, als nach Entnahme und Erkalten der Probe.

Zur Klärung dieser Theorien ist es wichtig, Informationen über die beteiligten aktiven Zentren ( $\text{Li}^+\text{O}^-$ ) bei Reaktionsbedingungen zu gewinnen. Ist der zeitliche Verlauf der Anzahl dieser Zentren abnehmend, kann daraus geschlossen werden, dass ein kontinuierlicher Rückgang der BET-Oberfläche vorliegt. Ist der zeitliche Verlauf der Zentrenzahl konstant, wird die These unterstützt, dass der gemessene Rückgang der BET-Oberfläche erst nach Entnahme aus dem Versuchsreaktor zum Tragen kommt.

## Zusammenfassung und Ausblick

Für die Oxidative Methankopplung ergibt sich in der Literatur ein einheitliches Bild bezüglich des Reaktionsablaufes. Dabei wird der Bildung von Methylradikalen eine zentrale Rolle zugesprochen. Diese rekombinieren, nachdem sie an der katalytischen Oberfläche gebildet werden, in der Gasphase zu Ethan. Im weiteren Reaktionsverlauf wird dieses dehydriert zum Ethen, dabei werden verschiedene Reaktionswege, sowohl homogen, als auch heterogen, angenommen.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich die Bedeutung der initialen Bildung von Methylradikalen extrahieren. Hierfür sind, am  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ -Katalysator,  $\text{Li}^+\text{O}^-$ -Zentren notwendig. Das Ziel dieser Arbeit ist, durch Erhöhung der BET-Oberfläche mehr solcher aktiver Zentren für die Reaktanden zugänglich zu machen. Um dies zu erreichen, werden zwei verschiedene Präparationstechniken angewendet. Im Einzelnen sind dies Imprägnierung und Sol-Gel-Verfahren. Letzteres ist im Zuge dieser Arbeit für das oben genannte Katalysatorsystem adaptiert worden. Das in der Literatur beschriebene Verfahren wurde hauptsächlich zur Herstellung von nanokristallinem Magnesiumoxid genutzt.

Zunächst wird ein Screening durchgeführt, in dem sich ein Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als am geeignetsten herausstellt. Von diesem Katalysatorsystem werden mehrere Proben hergestellt und es gelingt, drei unterschiedliche Klassen herzustellen. Diese unterscheiden sich vornehmlich durch die an ihnen gemessene BET-Oberfläche. Die drei Klassen umfassen 1, 70 und  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Als Charakterisierungsverfahren kommen neben Analysen für die spezifische Oberfläche (BET) auch noch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Röntgendiffraktometrie (XRD) zum Einsatz. Während AAS dazu dient sicher zu stellen, dass der Lithium-Gehalt in allen Proben auch den gewünschten Wert hat, wird mit XRD ermittelt, in welcher Phase das Lithium im Katalysator vorliegt. Im Idealfall ist hier der Befund negativ, in manchen Fällen werden aber auch Lithium-Karbonat und -Hydroxid festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass nicht alles Lithium wie gewünscht als  $\text{Li}^+$  im Bulk eingebaut ist. Dies betrifft ausschließlich Katalysatoren der Klasse Eins.

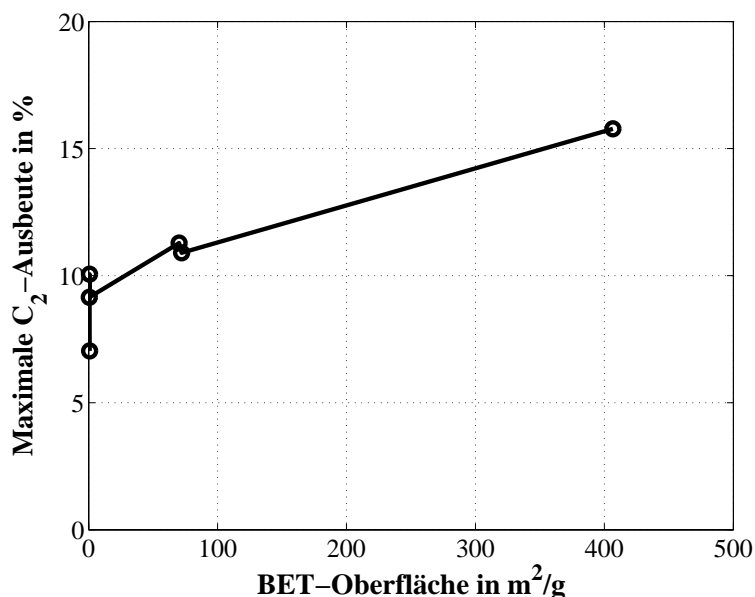


Abbildung 8.1: Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und maximaler C<sub>2</sub>-Ausbeute

Eine interessante Größe bei der OKM ist natürlich die Ausbeute an C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen. Diese ist für alle Proben bestimmt worden. Eine Übersicht gibt Abbildung 8.1. Hier ist die maximal erreichbare Ausbeute in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche dargestellt. Es ist deutlich ein Zusammenhang zwischen steigender spezifischer Oberfläche und damit steigender Ausbeute zu sehen. Eine Steigerung der BET-Oberfläche von einem auf 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> führt zu einer Verdoppelung der Ausbeute (von 8 auf 16 %).

Bei diesen Untersuchungen ist weiterhin aufgefallen, dass die BET-Oberfläche nicht stabil ist. Konkret blieben nach Messung der chemischen Aktivität in einer dafür aufgebauten Versuchsanlage nur Bruchteile der vorher vorhandenen spezifischen Oberfläche.

Bei Untersuchungen zur Ermittlung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit stellt sich heraus, dass die Degradation der Oberfläche bereits innerhalb von Minuten einsetzt. Dieser Effekt wird durch eine Erhöhung der Temperatur nur noch beschleunigt bzw. sogar auch intensiviert.

Dem gegenüber steht ein Dauerversuch, in dem nachgewiesen werden konnte, dass ein solcher Katalysator über mehrere Stunden hinweg konstante C<sub>2</sub>-Ausbeute liefern kann. Zwei Erklärungen sind in Kapitel 7 Abschnitt 7.6 vorgestellt.

Dort wird auch darauf hingewiesen, dass zur Klärung dieser Thesen Informationen über die aktiven Zentren des Katalysators bei Reaktionsbedingungen notwendig sind. Eine Methode, mit der diese Aufgabenstellung bewerkstelligt werden kann, ist die Kernresonanzspektroskopie (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) an Lithiumkernen.

Im Rudolf-Drawe-Haus der TU Berlin hat derzeit ein Projekt zur Entwicklung eines in-situ- $\beta$ -NMR-Reaktors für die Oxidative Kopplung von Methan begonnen. In Zusammenarbeit mit der Universität Hannover wird dieser Reaktor in einen bestehenden  $\beta$ -NMR-Versuchsstand implementiert werden. Mit Hilfe dieser Methode werden sicher bald weitere Erkenntnisse gewonnen werden können.

# Charakterisierungsmethoden

## A.1 BET

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird das BET-Verfahren (benannt nach Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller) eingesetzt. Die gesamte Oberfläche des Katalysators setzt sich zusammen aus der geometrischen und der, aufgrund von Porosität vorhandenen, inneren Oberfläche. Die spezifische Oberfläche ist die Summe der Flächen bezogen auf eine Masseinheit der Probe. Um diese Fläche zu bestimmen, wird ein Gas auf einem Feststoff adsorbiert. Bei der Adsorption von Gasen auf Oberflächen werden generell zwei Bindungsarten unterschieden:

**Chemisorption:** Hierbei handelt es sich um eine durch Elektronenübergänge geprägte Bindungsart unmittelbar zwischen Gas- und Feststoffmolekül, weswegen diese Bindungsart auf Einschichtbedeckung beschränkt ist. Die Bindungsenergie liegt in der Größenordnung von  $-200 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$ .

**Physisorption:** Dieser Vorgang basiert auf van-der-Waals-Kräften. Die Bindungsenergie ist entsprechend niedriger ( $-20 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$ ). Die Bedeckung kann allerdings, im Gegensatz zur Chemisorption, in mehreren Schichten erfolgen.

Die Messprinzipien beruhen auf der Bestimmung der adsorbierten Gasmenge bei gegebenem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein solcher Zusammenhang wird Adsorptionsisotherme genannt. Ein bekanntes Beispiel für eine solche Isotherme ist die Langmuir-Isotherme, die allerdings Einschichtbedeckung voraussetzt. Die BET-Isotherme lässt auch Mehrschichtbedeckung zu (siehe Abbildung A.1).

Die adsorbierte Gasmenge kann volumetrisch, gravimetrisch oder chromatographisch ermittelt werden. Die hier eingesetzte Apparatur arbeitet volumetrisch. Dabei wird der Druckunterschied zwischen einem leeren Gefäß und einem mit definierter Probenmasse ermittelt. Das System ist isochor und isotherm. Der Druckunterschied entspricht dem adsorbierten Volumen.

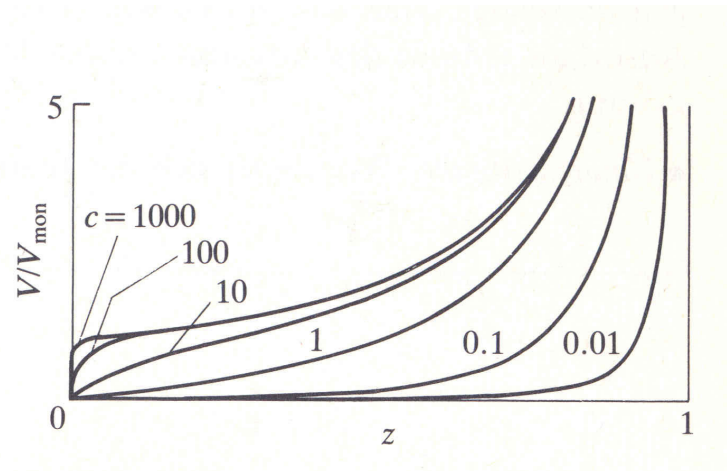


Abbildung A.1: BET-Isothermen

Brunauer, Emmett und Teller gehen bei der Beschreibung ihres Modells von folgenden Annahmen aus:

- Die Adsorption findet auf wohldefinierten Zentren statt. Alle Zentren sind gleichwertig.
- Bereits adsorbierte Moleküle stehen nicht in Wechselwirkung miteinander.
- Es existiert Mehrschichtbedeckung. Dabei dienen die adsorbierten Moleküle der ersten Schicht als Substrat für weitere Schichten.
- Zwischen ad- und desorbierenden Molekülen besteht ein Gleichgewicht.

Diese Gleichgewichtsvoraussetzung ist auch der Ansatz, der zu der sogenannten BET-Gleichung führt. Die Herleitung ist in [65] zu finden.

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)z}{cV_{\text{mon}}} \quad (\text{A.1})$$

mit  $V_{\text{mon}}$  : Adsorbiertes Gasvolumen bei Einschichtbedeckung.

$c$  : Eine stoff- und systemabhängige Konstante.

$z$  : Verhältnis von Gasphasendruck zum Dampfdruck des adsorbierten Gases.

Durch die Auswertung der Experimente lässt sich  $c$  und endlich auch  $V_{\text{mon}}$  bestimmen. Hieraus kann die spezifische Oberfläche nach folgender Gleichung ermittelt werden:



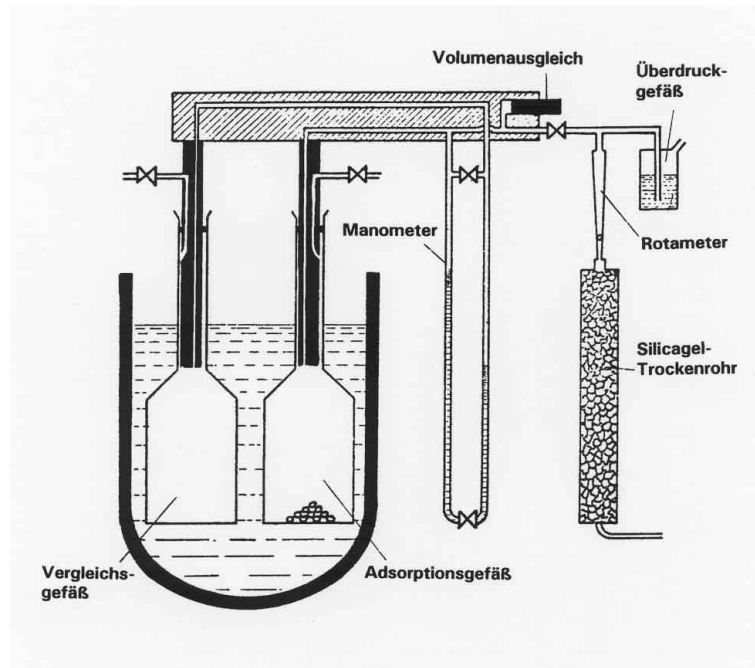


Abbildung A.2: Schematischer Aufbau des Areameters

$$a_{\text{BET}} = \frac{N_A a_S V_{\text{mon}}}{m V_M}. \quad (\text{A.2})$$

mit  $V_M$  : Molvolumen des Gases

$N_A$  : Avogadrozahl

$a_S$  : Molekülquerschnitt

Im hier verwendeten Areameter der Firma Ströhlein (siehe Abbildung A.2) wird Stickstoff eingesetzt, dessen Molekülquerschnitt  $16,2 \text{ nm}^2$  beträgt. In vielen Fällen ist der Wert von  $c$  sehr groß, so dass das absolute Glied aus Gleichung (A.1) vernachlässigt werden kann. Gleichung (A.1) vereinfacht sich dann zu:

$$\frac{1}{(1 - z) V} = \frac{1}{V_{\text{mon}}}. \quad (\text{A.3})$$

Somit ist es möglich mit einem Messpunkt direkt  $V_{\text{mon}}$  zu bestimmen, woraus unmittelbar die spezifische Oberfläche ermittelt werden kann. Diese Methode hat Gültigkeit im Bereich  $0,05 < z < 0,3$ . Laut [65] wird die Adsorption für kleinere Drücke unter- und für höhere Drücke überbestimmt.

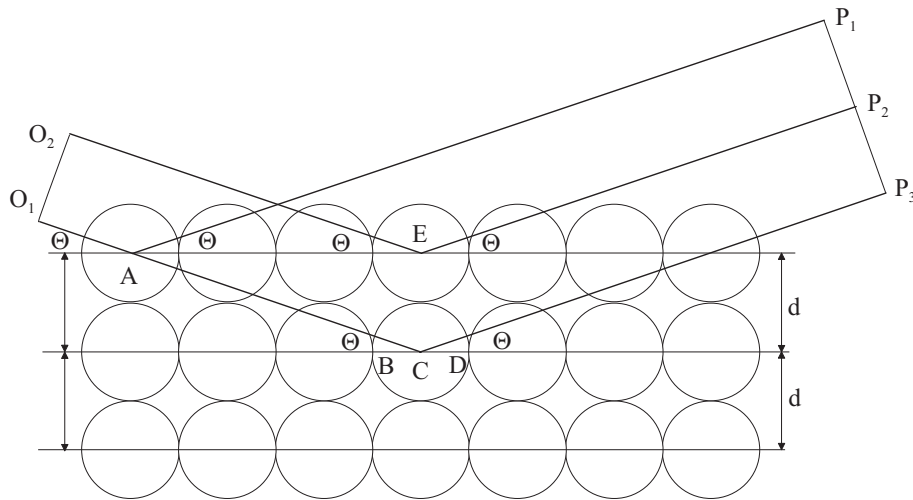


Abbildung A.3: Schematische Skizze zur Röntgendiffraktion an Netzebenen

## A.2 XRD

Bei der Diffraktometrie nutzt man aus, dass Röntgenstrahlen, die an einer Schar von Netzebenen reflektiert werden, unter bestimmten Winkeln konstruktiv interferieren [66, 67]. Unter welchen Winkeln bei einem bestimmten Netzebenenabstand konstruktive Interferenz möglich ist, wird von der Bragg-Bedingung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta). \quad (\text{A.4})$$

Variiert man den Winkel  $\Theta$  (Glanzwinkel, Winkel zur Netzebene) bei konstanter Röntgenwellenlänge  $\lambda$ , so erhält man ein Diffraktogramm der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel  $\Theta$ . Die Lage eines Reflexes im Diffraktogramm wird dabei vom Netzebenenabstand  $d$  bestimmt. Abbildung A.3 zeigt eine schematische Skizze der Röntgendiffraktion einfallender Strahlen ( $O_1, O_2$ ) an den Atomen einer Netzebene (A,E,C). Die Weglängenunterschiede zwischen den Strecken  $AP_1$ ,  $EP_2$ ,  $AB+BC+CD+DP_3$  ergeben letztendlich die Bragg-Bedingung.

Man erhält somit aus der Messung der Röntgenreflektionen an Netzebenen Informationen über die Kristallstruktur und über die Substanz. Letzere Information kann zur Identifizierung der gemessenen Substanz herangezogen werden. Dabei wird das gemessene Diffraktogramm mit Diffraktogrammen bekannter Substanzen verglichen. Diese Methode kann aber nur dann eingesetzt werden, wenn ein Großteil der Reflexe auch gemessen wurde. Die Methode ist auch nicht zur Spurenelementanalyse geeignet. In der Regel wird allerdings die Kristallstruktur und deren Veränderung - z. B. durch Texturen und Stress - untersucht. Zur Messung der Diffraktogramme muß die Bragg-Bedingung erfüllt werden. Der schematische Aufbau und der Strahlengang dieser Methode ist in Abbildung A.4 dargestellt.

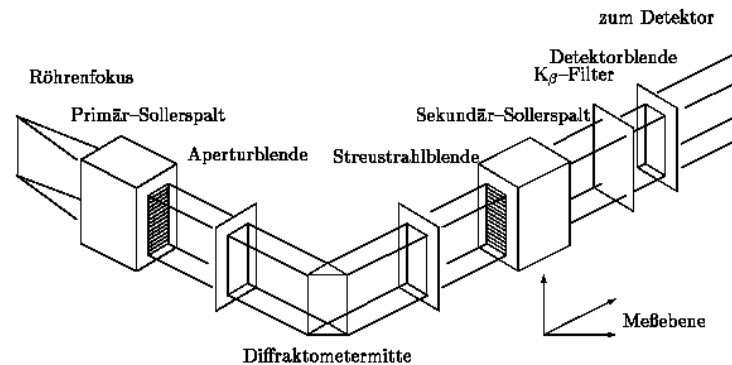


Abbildung A.4: Strahlengang bei der Röntgendiffraktometrie

Dieser beginnt im Fokus der Röntgenröhren. Von dort wird ein Teil des Röntgenstrahls durch einen Primärsollerspalt und eine Aperturblende auf die Probe fokussiert. Die von den Netzebenen der Probe reflektierte Röntgenstrahlung wird durch eine Streustrahlblende, einen weiteren Sollerspalt und eine Detektorblende in den Detektor geführt.

Die Röntgenstrahlung wird von Fokuspunkt in der Röntgenröhre über eine Aperturblende auf die Probe fokussiert. Die reflektierte Strahlung wird über Streustrahlblende, Sollerspalt und Detektorblende zum Detektor geführt. Während der Messung wird die Probe um einen Winkel  $\Theta$  mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  bewegt, während im gleichen Zeitraum der Detektor um den Winkel  $2\Theta$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $2\omega$  bewegt wird. Diese Anordnung bezeichnet man als Bragg-Brentano parafokussierenden Strahlengang, da die Röntgenstrahlung jeweils in einem auf den Schnittpunkten von Mess- und Fokussierungskreis liegendem Fokuspunkt zusammengeführt wird. Allerdings ist die Probe kein idealer Spiegel für die Röntgenstrahlung, da sie nicht entsprechend dem Radius des Fokussierungskreises gewölbt ist. Zur Messung tragen alle Kristallite der Probe mit parallel zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen bei.

## A.3 REM und EDX

### A.3.1 REM

Mit dem Rasterelektronenmikroskop ist es möglich eine Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der sehr fein gebündelt wird, abzutasten. Im Gegensatz zur Vergrößerung eines Lichtmikroskops (maximal ca. 1000fach) kann mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine Vergrößerung bis zu 100000 erreicht werden. Die Auflösung liegt bei einigen nm, also im Bereich großer Moleküle [68, 69].

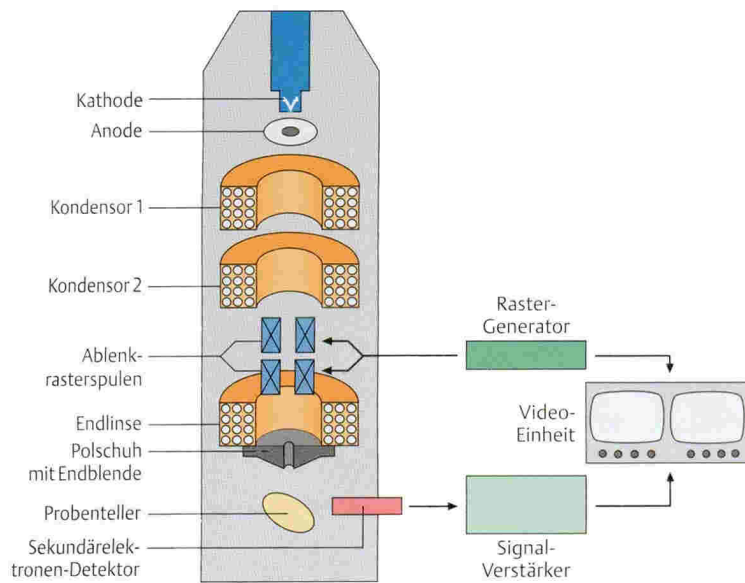


Abbildung A.5: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskopes

Der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes ist in Abbildung A.5 zu sehen. Die wesentlichen Bauteile eines solchen Apparates sind das Strahlungssystem, das Linsensystem und die Detektoren.

Da in der Rasterelektronenmikroskopie nur leitende Oberflächen dargestellt werden können, müssen die Proben speziell präpariert werden. Durch Aufdampfen eines Metallfilmes (z. B. Gold) werden die Oberflächen der biologischen Objekte leitend gemacht. Dabei ist darauf zu achten, dass die Schicht nicht zu dick aufgedampft wird, da sonst die feinen Strukturen des Objekts abgedeckt werden. Da die Abtastung mit dem Elektronenstrahl im Hochvakuum stattfindet, müssen die Objekte außerdem vor dem Bedampfen so präpariert werden, dass das Objekt absolut wasserfrei sind.

Der komplette Vorgang des Mikroskopierens findet, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden, im Hochvakuum statt. Die Elektronen werden mit einer Wolfram-Glühkathode im Wehnelt-Zylinder erzeugt, und zu einer gesättigten Elektronenwolke konzentriert.

Durch Anlegen einer Hochspannung (1-30 keV) zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen als Strahl aus der Elektronenwolke herausgesogen. Der so entstandene Elektronenstrahl wird mit anschließend mit Hilfe von Magnetspulen abgelenkt und gebündelt.

Diese Magnetspulen dienen als magnetische Linsen (2 Kondensorlinsen, Objektivlinse), d. h. der Durchmesser des Elektronenstrahls wird durch Linsen verkleinert. Bis jetzt gibt es

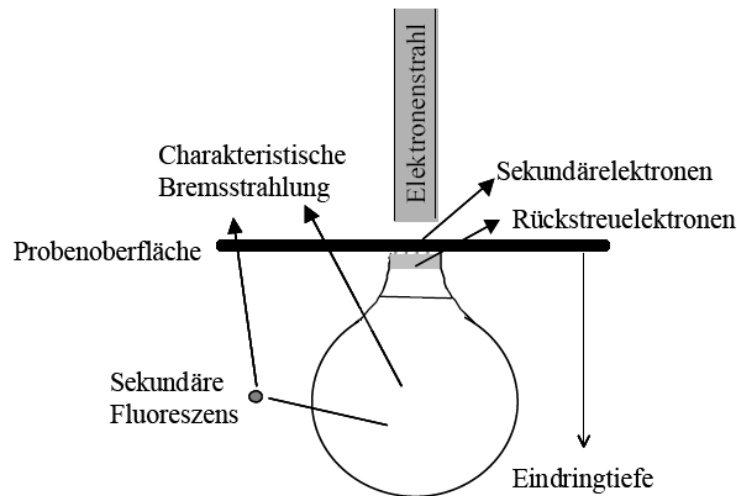


Abbildung A.6: Reaktionen auf den eintreffenden Elektronenstrahl

nur magnetische Linsen, die als Sammellinsen fungieren. Leider ist es bis heute noch nicht gelungen, Streulinsen zu entwickeln mit denen es möglich wäre, Linsenfehler auszugleichen, ähnlich wie es bei Lichtmikroskopen der Fall ist.

Der fein gebündelte Elektronenstrahl wird über die Probenfläche gerastert. Außer der Bündelung des Strahls findet eine x-y-Ablenkung mit Hilfe von Ablenkspulen statt, die deren Hilfe das Objekt abgerastert wird. Die Ablenkung wird über einen Rastergenerator gesteuert und findet synchron sowohl im EM-Tubus als auch auf dem Monitor statt. Trifft der Elektronenstrahl auf Probenfläche so werden die Elektronen abgebremst. Sie geben kinetische Energie an die Probe ab. Dadurch werden Sekundärelektronen aus der Probenfläche abgelöst. Weitere Signale sind außerdem Rückstreuелеktronen und Röntgenstrahlen (siehe Abbildung A.6). Die Anzahl der Signale hängt von der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Elektronenstrahl und vom Probenmaterial ab.

Es gibt verschiedene Detektoren, die je nach Fragestellung die verschiedenen Signale registrieren. Meist werden die Sekundärelektronen als Signal verwendet. Diese werden vom Sekundärelektronendetektor registriert. Das Signal wird durch einen Signalverstärker verstärkt und steuert die Intensität des Elektronenstrahls des Monitors, der mit der Rasterbewegung des primären Elektronenstrahls im Mikroskop synchronisiert ist. Dadurch entsteht ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Monitorschirm.

Werden auf der Probenoberfläche viele Sekundärelektronen herausgelöst, so erscheint der Punkt am Monitorschirm hell. Das Verhältnis der abgerasterten Zeilenlänge und Zeilenhöhe auf der Probe bestimmt die Vergrößerung des REMs. Der limitierende Faktor für die Vergrößerung eines REMs ist der Durchmesser des Elektronenstrahls. Mit modernen

REMs sind Bildpunkte mit einem Abstand von 1 nm noch unterscheidbar (zum Vergleich: der Durchmesser eines Atoms beträgt etwa 0,1 nm).

### A.3.2 EDX

Die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) nutzt prinzipiell den Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes. Hier werden allerdings keine Sekundärelektronen, sondern, durch den Beschuss mit Elektronen emittierte, Röntgenstrahlen detektiert.

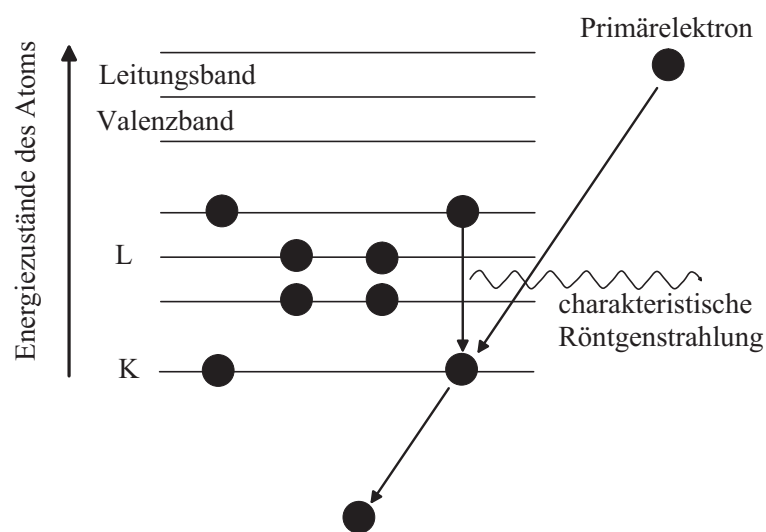


Abbildung A.7: Darstellung des Elektronenüberganges

Die emittierte Röntgenstrahlung resultiert aus Elektronenübergängen der mit Elektronen beschossenen Probenoberfläche (siehe Abbildung A.7). Durch den Beschuss mit dem Primärstrahl werden Elektronen aus den inneren Hüllenbereichen der Atome in der Probe herausgeschlagen. Als Reaktion hierauf fallen Elektronen aus höheren energetischen Zuständen auf diese Leerstellen zurück, wobei Röntgenstrahlung entsprechend der überbrückten Energiedifferenz emittiert wird. Durch Kenntnis der charakteristischen Elektronenübergänge einzelner Elemente können die gemessenen Peaks bestimmten Elementen zugeordnet werden.

## A.4 AAS

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist eine seit über 40 Jahren bekannte Analysenmethode für die Elementanalytik [66, 70]. Es ist eine sogenannte Einzelementanalytik. Damit ist

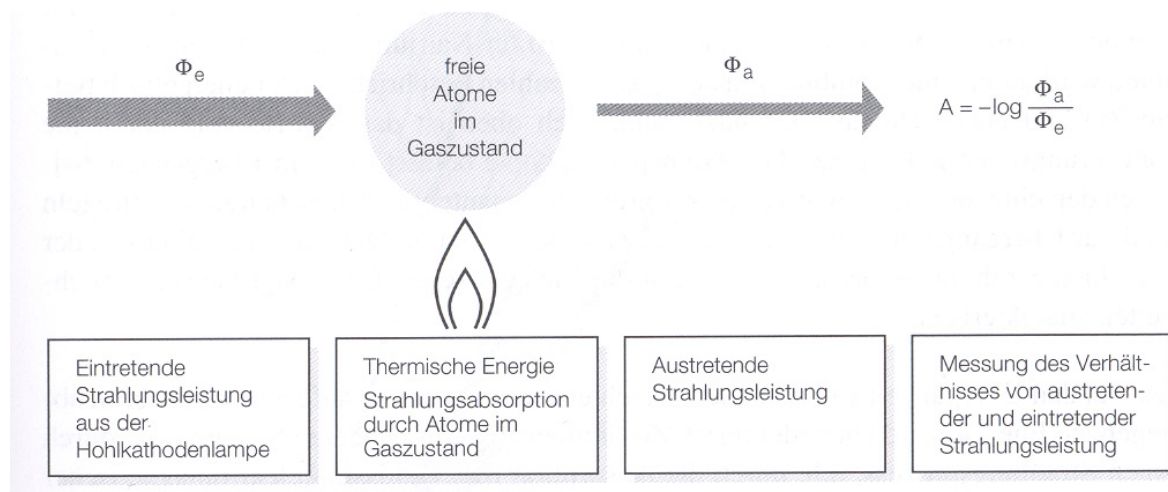


Abbildung A.8: Grundprinzip der Atomabsorptionsspektrometrie

gemeint, dass immer nur ein Element zur selben Zeit gemessen werden kann. Die AAS basiert auf der Absorption von optischer Strahlung mit einer bestimmten, charakteristischen Wellenlänge durch freie Atome oder Ionen im Gaszustand. Die Strahlung stammt aus einer elementspezifischen Strahlungsquelle. Die freien Atome oder Ionen werden durch die Zufuhr von thermischer Energie erzeugt. In den meisten Fällen wird mit Flammen gearbeitet. Die AAS ist eine weit verbreitete Methode zur Analyse von ca. 70 Elementen. Das Grundprinzip ist in Abbildung A.8 zu sehen.

Für die Durchführung der Messungen wird zunächst das zu analysierende Material in Lösungsmittel gelöst. Die Mischung wird einer Flamme (z. B. Ethin - Luft) zugeführt. Bei der dabei herrschenden Temperatur von etwa 2500 K wird das Lösungsmittel verdampft und die chemischen Bindungen werden aufgebrochen. Die zu untersuchende Probe liegt danach in Form freier Atome im Gaszustand vor.

Diese Form der AAS (Flammen-AAS) ist am weitesten verbreitet. Apparativ besteht die Atomisierungseinheit aus einem pneumatischen Zerstäuber, einer Mischkammer und einem Brenner für die Flamme. Die Probe wird in Form einer meist wässrigen Lösung angesaugt, zerstäubt und als Aerosol in die Flamme eingeführt. Die dafür verwendeten Brenner sind so konstruiert, dass sie eine laminar brennende Flamme erzeugen. Die Brenneröffnung ist meist 5 - 10 cm lang und 0,5 - 1,5 mm breit.

Diese freien Atome werden mit einer Hohlkathodenlampe bestrahlt. Sie absorbieren einen Teil der eintretenden Primärstrahlung und gehen in einen elektronisch angeregten Zustand über. Der Gesamtaufbau ist Abbildung A.9 zu entnehmen.

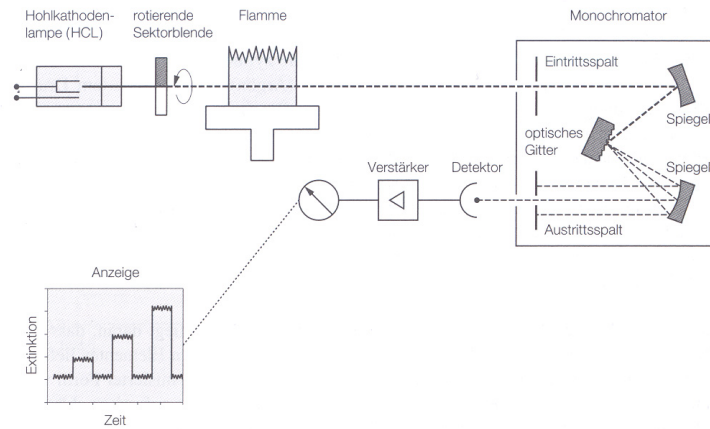


Abbildung A.9: Aufbau eines AAS

Die Abschwächung der eintretenden Strahlung ist durch das Gesetz von Lambert-Beer beschreibbar:

$$\Phi_{\text{Strahlung,aus}} = \Phi_{\text{Strahlung,ein}} e^{-\kappa n_{\text{at}} l}. \quad (\text{A.5})$$

mit  $\Phi_{\text{Strahlung,ein}}$  : Eintretende Strahlungsleistung  
 $\Phi_{\text{Strahlung,aus}}$  : Austretende Strahlungsleistung  
 $\kappa$  : Spektraler Absorptionskoeffizient  
 $l$  : Durchstrahlte Länge  
 $n_{\text{at}}$  : Teilchendichte der freien Atome

Daraus lässt sich folgender linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion  $A$  und der Teilchendichte  $n_{\text{at}}$  herleiten:

$$A = -\ln \frac{\Phi_{\text{Strahlung,aus}}}{\Phi_{\text{Strahlung,ein}}} = \kappa n_{\text{at}} l. \quad (\text{A.6})$$

Über einen Verdünnungsfaktor ist die Teilchendichte mit der Konzentration  $c$  in der Lösung verbunden. Die konstanten Terme werden in der Sensitivität  $S$  zusammengefasst:

$$A = S c. \quad (\text{A.7})$$

Die Sensitivität wird durch die Messung von Proben bekannter Konzentration bestimmt.

Für die Detektion wird ein Monochromator mit einem photoelektrischen Empfänger verwendet. Im Monochromator wird die elektromagnetische Strahlung an einem optischen



Gitter in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetrennt. Die für das Element interessante Spektrallinie wird selektiv auf den Eingang des photoelektrischen Empfängers (Photokathode) abgebildet und die Strahlungsleistung gemessen.

## Berechnung von reaktionstechnischen Größen

In Kapitel 3 werden die Größen Umsatz ( $\alpha$ ), Ausbeute ( $y$ ) und Selektivität definiert. Zur Erinnerung hier noch mal die entsprechenden Definitionsgleichungen:

- Umsatz  $\alpha_i$

$$\alpha_i = 1 - \frac{x_{i,\text{aus}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}, \quad (\text{B.1})$$

- Ausbeute  $y_i$

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{x_{j,\text{aus}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}} \quad \text{und} \quad (\text{B.2})$$

- Selektivität  $S_i$

$$S_{ij} = \frac{y_i}{\alpha_i}. \quad (\text{B.3})$$

Zur Bestimmung dieser Größen aus den Messwerten sind einige gesonderte Betrachtungen notwendig. Wie in Kapitel 4 beschrieben, wird der Produktgasstrom durch einen Kondensator geführt, um das entstehende Reaktionswasser nicht durch die Analytik leiten zu müssen. Dies ist zwar prinzipiell auch möglich, jedoch muss dann größte Sorgfalt darauf verwendet werden, Kondensation im Probenstrom zu vermeiden. Die Messergebnisse würden hierdurch verfälscht.

Somit beziehen sich alle ermittelten Stoffmengeanteile  $x_{i,\text{aus}}$  auf das trockene Abgas. In den Gleichungen (B.1, B.2 und B.3) stehen aber Stoffmengeanteile und Stoffmengeströme des gesamten Produktgases. Der Bezug dieser Größen aufeinander wird im Folgenden gezeigt.

## B.1 Umsatz

Zunächst werden einige beschreibende Ausdrücke eingeführt:

$$x_{i,\text{aus}} = \frac{n\Phi_{i,\text{aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}} + n\Phi_{\text{aus,H}_2\text{O}}} \quad (\text{B.4})$$

$$x_{i,\text{aus,trocken}} = \frac{n\Phi_{i,\text{aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}} \quad (\text{B.5})$$

$$n\Phi_{\text{gesamt,aus}} = n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}} + n\Phi_{\text{aus,H}_2\text{O}}. \quad (\text{B.6})$$

Wird nun in Gleichung (B.1) mit den Ausdrücken  $x_{i,\text{aus,trocken}}$  und  $n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}$  erweitert, so resultiert:

$$\alpha_i = 1 - \frac{x_{i,\text{aus,trocken}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{x_{i,\text{aus}}}{x_{i,\text{aus,trocken}}} \frac{\frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}}{\frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}}. \quad (\text{B.7})$$

Weiterhin setzt man in Gleichung (B.7) die Gleichungen (B.4, B.5 und B.6) ein und erhält:

$$\alpha_i = 1 - \frac{x_{i,\text{aus,trocken}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}} \left[ \frac{\frac{n\Phi_{i,\text{aus}}}{n\Phi_{i,\text{aus}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}}{\frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}} + \frac{n\Phi_{\text{H}_2\text{O}}}{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}} \right]. \quad (\text{B.8})$$

Oder einfacher nach Kürzen der Terme in der Klammer:

$$\alpha_i = 1 - \frac{x_{i,\text{aus,trocken}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}. \quad (\text{B.9})$$

Der Ausdruck  $\frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}$  kann dann, wie in Kapitel 3 beschrieben, wahlweise mit Gleichung (3.8) oder mit Gleichung (3.10) bestimmt werden.

## B.2 Ausbeute

Bei der Bestimmung der Ausbeute einer Komponente  $j$  aus einem Edukt  $i$  kann ganz analog zur Betrachtung des Umsatzes im vorigen Abschnitt vorgegangen werden. Aus Gleichung (B.2) wird:

$$y_j = \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \frac{x_{j,\text{aus,trocken}}}{x_{i,\text{ein}}} \frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}. \quad (\text{B.10})$$

Genau wie in Abschnitt B.1 wird auch hier wieder der Term  $\frac{n\Phi_{\text{gesamt,aus,trocken}}}{n\Phi_{\text{gesamt,ein}}}$  mit den Gleichungen (3.8) oder (3.10) ersetzt.

# Thermodynamische Gleichgewichtsrechnung

Zur Beurteilung der Messergebnisse wird eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung durchgeführt. Dazu muss zunächst die Anzahl der im System vorkommenden verschiedenen Stoffe  $s$  bestimmt werden. Alle relevanten Stoffe müssen erfasst sein, allerdings kann dieses System bei Bedarf auch um Stoffe erweitert werden, die ausschließlich in Spuren vorkommen.

In Anlehnung an [71] werden hier folgende 16 Spezies ausgewählt:

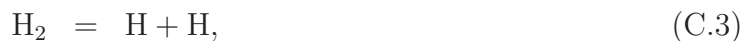
C, H, O, N, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH, CH<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Zur Berechnung muss außerdem die Anzahl der Komponenten bekannt sein. Komponenten sind die kleinsten Bestandteile der Stoffe, die nicht weiter zerlegt werden sollen. Hierbei handelt es sich um Erhaltungsgrößen, da sie nicht durch Reaktionen gewandelt werden können. Üblicherweise werden die beteiligten Elemente als Komponenten definiert. In diesem Fall erhält man also für die Anzahl der Komponenten  $K = 4$ . Diese sind:

C, H, N, O.

Um die Gleichgewichtslage bestimmen zu können, müssen genau  $R = s - K$  voneinander unabhängige chemische Gleichgewichtsbedingungen spezifiziert werden. Dazu werden

folgende Bruttoreaktionsgleichungen aufgestellt:



**Aufstellen der Bestimmungsgleichungen** Bei Vorgabe von Temperatur und Gesamtdruck wird das System beschrieben durch  $s$  Partialdrücke  $p_i$ , wofür  $s$  Bestimmungsgleichungen benötigt werden. Als erste Bedingung wird verwendet, dass die Summe der Partialdrücke dem Gesamtdruck entspricht,

$$\sum_{i=1}^s p_i = p. \quad (\text{C.13})$$

Weiterhin ist die Elementzusammensetzung der  $K$  Elemente in der Mischung konstant. Damit sind auch die  $K - 1 = 3$  Atomzahlverhältnisse ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ ,  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ ,  $n_{\text{N}}/n_{\text{C}}$ ) konstant und gleich den Verhältnissen im Ausgangsgemisch ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C},0}$ ,  $n_{\text{O}}/n_{\text{C},0}$ ,  $n_{\text{N}}/n_{\text{C},0}$ ). Es gilt:

$$\frac{n_i}{n_{\text{C}}} - \frac{n_i}{n_{\text{C},0}} = 0 \text{ mit } i = \text{H, N, O}. \quad (\text{C.14})$$

Die Gleichungen (C.13) und (C.14) ergeben einen Satz von  $K$  linearen Gleichungen. Die fehlenden  $R$  Bestimmungsgleichungen werden durch folgende Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes festgelegt:

$$p_j = K_{p,j} \prod_{i=1}^K \frac{p_i}{p_0}^{\nu_{ij}} \text{ mit } j = K+1, \dots, s \quad (\text{C.15})$$

Der Gleichgewichtskoeffizient  $K_{p,j}$  wird nach folgender Beziehung bestimmt:

$$K_p(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{C.16})$$

Hierbei ist  $\Delta G$  die freie Enthalpie. Diese Größe ist temperaturabhängig. Sie wird mittels folgender Gleichung bestimmt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (\text{C.17})$$

mit:

$$\Delta H = \sum \left( \nu_i H_i(T_0) + \int_{T_0}^T \nu_i c_{p,i}(T) dt \right) \text{ und} \quad (\text{C.18})$$

$$\Delta S = \sum \left( \nu_i S_i(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\nu_i c_{p,i}(T)}{T} dt \right). \quad (\text{C.19})$$

Die Werte für  $H_i(T_0)$ ,  $S_i(T_0)$  und  $c_{p,i}(T)$  sind in entsprechenden Tabellenwerken aufgelistet [72].

Somit ist ein Gleichungssystem mit  $s$  Gleichungen aufgestellt, welches nun zu lösen ist. Dieses Gleichungssystem ist nichtlinear. Zur Lösung wird ein Newtonverfahren angewendet, welches in einem Rechenprogramm namens *equilib* implementiert ist. Dieses Programm wurde am Institut für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg erstellt.

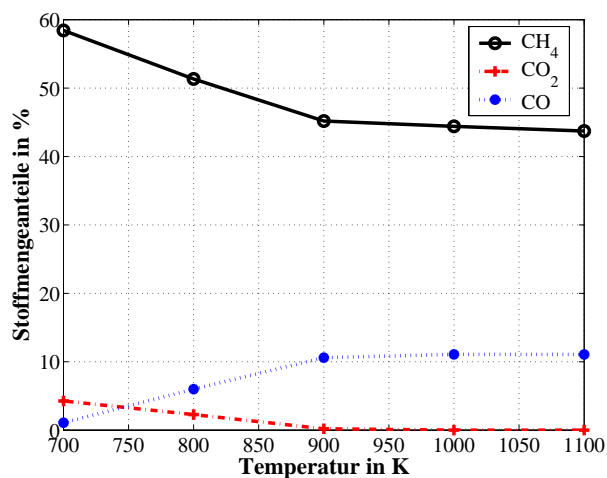
**Berechnung** Die Zusammensetzung des Gemisches aus Methan, Sauerstoff und Stickstoff erfolgt in Anlehnung an die Versuche in Kapitel 7. Das Verhältnis von  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2$  beträgt  $10 : 1 : 4$ . Die Anfangsstoffmengeanteile sind Tabelle C zu entnehmen.

Komponente	Stoffmengeanteil
$\text{CH}_4$	0,6667
$\text{O}_2$	0,06667
$\text{N}_2$	0,26663

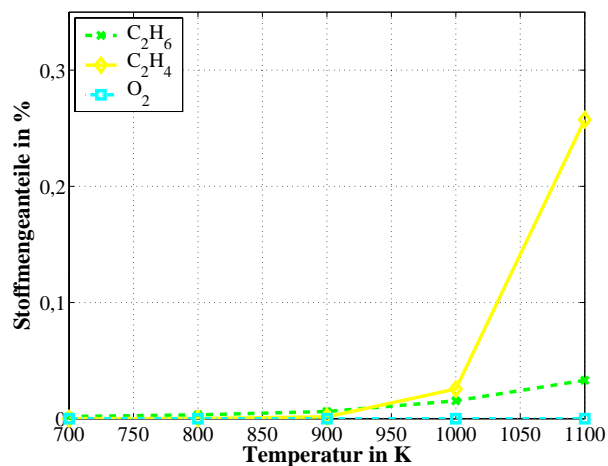
Tabelle C.1: Anfangsstoffmengeanteile für die Gleichgewichtsrechnung

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in den Abbildungen C.1 und C.2 dargestellt. Aus Ersterer sind die Stoffmengeanteile der einzelnen Komponenten im Gleichgewicht ersichtlich. Der Gleichgewichtsumsatz und die erzielbare Ausbeute im Gleichgewicht ist in der Zweiten zu sehen. Der Stoffmengeanteil im Gleichgewicht der hier nicht dargestellten Komponenten ist sämtlich kleiner als  $10^{-5}$  und kann somit vernachlässigt werden.

Der maximal mögliche Umsatz für Methan beträgt demnach ab 900 K 20 %. Sauerstoff wird im Temperaturbereich von 700 bis 1100 K vollständig umgesetzt. Die Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen liegt unter 0,1 %. Im Gleichgewicht wird bei 1100 K nahezu alles gewandelte Methan zu CO konvertiert, die Ausbeute an CO beträgt 20 %. Mit ab 700 K

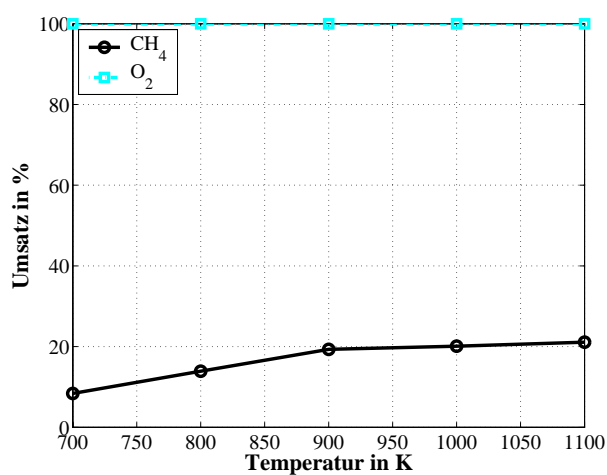


(a) Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid



(b) Ethan, Ethen, Sauerstoff

Abbildung C.1: Stoffmengeanteile im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur



(a) Umsatz Methan und Sauerstoff im Gleichgewicht

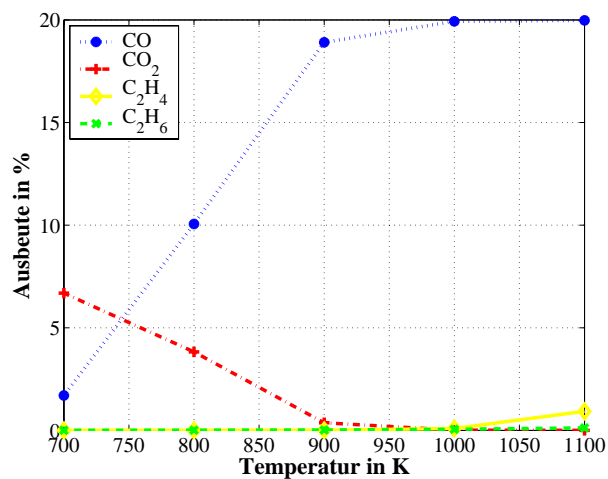
(b) Ausbeute Kohlenoxide und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe im Gleichgewicht

Abbildung C.2: Umsatz und Ausbeute im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur bei den Aktivitätsuntersuchungen

steigender Temperatur wird vermehrt CO gebildet. Die Bildung an  $\text{CO}_2$  ist bei steigender Temperatur rückläufig. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur vom Kohlendioxid zum Kohlenmonoxid. Ab 900 K wird nahezu ausschließlich CO gebildet.

Bei den Screeningversuchen in Kapitel 6 ist ein Verhältnis  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3 : 1$  eingestellt. Auch für diese Zusammensetzung ist hier die Gleichgewichtslage dargestellt (siehe Abbildung C.3).

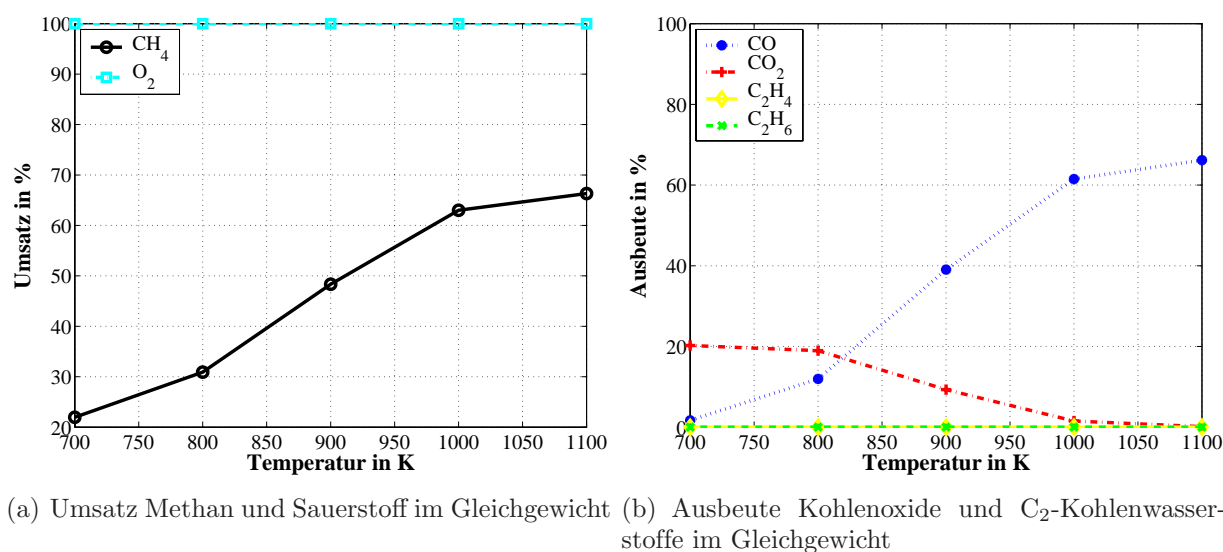


Abbildung C.3: Umsatz und Ausbeute im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur bei den Screeningversuchen

Auch bei dieser Rechnung wird Sauerstoff im gesamten betrachteten Temperaturbereich vollständig umgesetzt. Der Verlauf der Ausbeute von CO und  $\text{CO}_2$  ist analog zur vorigen Rechnung, allerdings wird hier bis zu einer Temperatur von 1000 K Kohlendioxid gebildet. Die Ausbeute an  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen ist vernachlässigbar. Ab 900 K ist CO das Hauptprodukt dieser Betrachtung.



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
aus	austretend
BET	Brunauer Emmett Teller
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
ein	eintretend
GC	Gaschromatograph
HP	Hewlett Packard
Kat	Katalysator
KIE	Kinetischer Isotopen Effekt
KW	Kohlenwasserstoff
LNG	Liquified Natural Gas
LPG	Liquified Petroleum Gas
MFC	Mass Flow Controller
mod	modifiziert
mon	Monolayer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OCM	Oxidative Coupling of Methane
OKM	Oxidative Kopplung von Methan
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
SSITKA	Steady-state isotopic transient kinetic analysis
TAP	Temporal Analysis of Products
UHV	Ultra Hoch Vakuum
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	X-ray diffraction

# Größenverzeichnis

Lateinisch			
Größe	Definition	Beschreibung	Einheit
A	$\int dx dy$	Fläche	m <sup>2</sup>
A	$-\ln \frac{\Phi_{\text{Strahlung,aus}}}{\Phi_{\text{Strahlung,ein}}}$	Extinktion	1
a		Lithiumfaktor: Gibt die Anzahl der Lithium-Atome in der Verbindung an	1
a <sub>BET</sub>	$\frac{N_A a_S V_{\text{mon}}}{m V_M}$	BET-Oberfläche	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
a <sub>S</sub>		Molekülquerschnitt	m <sup>2</sup>
c		Stoff- und systemabhängige Konstante	1
c	$\frac{n}{V}$	Konzentration	mol m <sup>-3</sup>
c <sub>p</sub>		spezifische Wärmekapazität	J(molK) <sup>-1</sup>
d		Gitterkonstante	m
G	H - TS	freie Enthalpie	J
H	c <sub>p</sub> T	Enthalpie	J
l	$\int dx$	Länge	m
K		Anzahl der Komponenten	1
M	$\frac{m}{n}$	Molmasse	g mol <sup>-1</sup>
m <sub>Kat</sub>		Masse des Katalysators	kg
N <sub>A</sub>		Avogadrozahl	mol <sup>-1</sup>
n		Stoffmenge	mol
n <sub>at</sub>		Teilchendichte	m <sup>-2</sup>
p		Druck	Pa
p <sub>i</sub>		Partialdruck	Pa
<sup>n</sup> Q <sub>i</sub>	$\frac{dn_i}{dt}$	Stoffmengewandlungsstrom einer Komponente i	mol s <sup>-1</sup>
R		Anzahl der Gleichgewichtsbedingungen	1
R		Gaskonstante	J(molK) <sup>-1</sup>
S <sub>ij</sub>	$\frac{y_j}{\alpha_i}$	Selektivität: Komponente j wird aus Komponente i gebildet	1

Lateinisch			
Größe	Definition	Beschreibung	Einheit
S	$A = S \cdot c$	Sensitivität	1
s		Anzahl der Stoffe	1
T		Temperatur	K
V	$\int dx dy dz$	Volumen	m <sup>3</sup>
$x_i$	$\frac{n_i}{n_{\text{gesamt}}}$	Stoffmengeanteil	1
$y_j$	$\left  \frac{\nu_i}{\nu_j} \right  \frac{n \Phi_{j,\text{aus}}}{n \Phi_{i,\text{ein}}}$	Ausbeute einer Komponente j	1
z	$\frac{p}{p_0}$	Relativer Druck	1

Griechisch			
Größe	Definition	Beschreibung	Einheit
$\alpha_i$	$\frac{n_{Q_i}}{n_{\Phi_{i,\text{ein}}}}$	Umsatz einer Komponente i	1
$\epsilon$	$\frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{gesamt}}}$	Lückengrad	1
$n_{\Phi_i}$	$\oint \phi dA$	Stoffmengestrom einer Komponente i	$\text{mol s}^{-1}$
$V_{\Phi}$		Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\kappa$	$\Phi_{\text{aus}} = \Phi_{\text{ein}} e^{-\kappa n_{\text{at}} l}$	Spektraler Absorptionskoeffizient	$\text{m}^{-2}$
$\lambda$		Wellenlänge	m
$\nu_i$		Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	1
$\Theta$		Winkel	Grad
$\tau$	$\frac{V_{\text{gas}}}{V_{\Phi_{\text{gesamt}}}}$	Verweilzeit	s
$\tau_{\text{mod}}$	$\frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\Phi_{\text{gesamt}}}}$	Verweilzeit	$\text{kg s m}^{-3}$

Index oben links	
Index	Beschreibung
V	Volumen
n	Stoffmenge

Index unten rechts	
Index	Beschreibung
A	Avogadro
aus	Austritt
at	atomar
BET	Brunauer Emmet Teller (spezifische Oberfläche)
ein	Eintritt
gas	Gasphase
gesamt	Gesamter Strom
i	Komponente i
j	Komponente j
Kat	Katalysator
Luft	Luftstrom
M	molar
mod	modifiziert
mon	Monolayer (Einschichtbedeckung)
O	Sauerstoff
Regel	Regeltemperatur
Str	Strahlung

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturformel des Ethens . . . . .	8
1.2	Stammbaum des Ethens . . . . .	8
1.3	Zeitliche Entwicklung der Erdölreserven und des täglichen Verbrauchs weltweit Stand (2002) [3] . . . . .	10
1.4	Zeitliche Entwicklung der Erdgasreserven und des jährlichen Verbrauchs weltweit Stand (2002) [3] . . . . .	11
2.1	Katalytischer Zyklus bei der Oxidativen Methankopplung . . . . .	20
4.1	Bild der Versuchsanlage mit den Gruppen (von links nach rechts) Gasdosierung, Reaktoreinheit und Gasanalytik . . . . .	28
4.2	Schematischer Aufbau der Versuchsanlage mit Rohrofen . . . . .	28
4.3	Rohrreaktor aus Quarzglas mit katalytischer Schüttung und gewickelter Kühlung . . . . .	31
4.4	Vergleich Reaktor gekühlt, ungekühlt. $T_{\text{Regel}} = 973 \text{ K}$ ; $V\Phi_{\text{Luft}} = 10 \text{ lh}^{-1}$ . .	32
4.5	Skizze der Komponenten des Wirbelkammerreaktors . . . . .	33
4.6	Schematischer Aufbau der Versuchsanlage mit Wirbelkammerreaktor . . .	34
4.7	Temperaturprofil im Wirbelkammerreaktor . . . . .	35
4.8	WLD mit zwei Kammern und Brückenschaltung . . . . .	38
4.9	Chromatogramm . . . . .	39
4.10	Report des Integrators . . . . .	41
5.1	Tablettenpresse und Presswerkzeug zur Herstellung von Katalysatortabletten	44
5.2	Effekt der Lithiumdotierung am MgO . . . . .	45
5.3	Mikro- und Nanokristalle . . . . .	50
6.1	Methanumsatz und Kohlenmonoxidausbeute als Funktion der Temperatur: Homogener Versuch im Rohrreaktor . . . . .	54
6.2	Methan- und Sauerstoffumsatz am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	55
6.3	C <sub>2</sub> -Ausbeute und Selektivität am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	55
6.4	Produktverteilung am Barium-Gadoliniumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	56

6.5	Methan- und Sauerstoffumsatz am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	57
6.6	C <sub>2</sub> -Ausbeute und Selektivität am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	57
6.7	Produktverteilung am mit Lithium dotierten Zirkonoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	58
6.8	Methan- und Sauerstoffumsatz am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	59
6.9	C <sub>2</sub> -Ausbeute und Selektivität am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	60
6.10	Produktverteilung am Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	60
6.11	Methan- und Sauerstoffumsatz am Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	61
6.12	CO <sub>x</sub> Produktverteilung am Rhodium-Molybdän-Aluminiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	62
6.13	Methan- und Sauerstoffumsatz am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	63
6.14	C <sub>2</sub> -Ausbeute und Selektivität am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	63
6.15	Produktverteilung am Lithium-Magnesiumoxid-Katalysator als Funktion der Temperatur . . . . .	64
7.1	Spezifische Oberflächen der Katalysatoren vor und nach den Messungen . .	67
7.2	Variation von Kalzinier Temperatur und -dauer bei den Katalysatoren K5 bis K10 . . . . .	67
7.3	Einfluss von thermischer Behandlung auf die BET-Oberfläche von K14 . .	69
7.4	REM-Aufnahme von K2 . . . . .	70
7.5	REM-Aufnahme von K4 nach Gebrauch . . . . .	71
7.6	REM-Aufnahme von K11 . . . . .	71
7.7	EDS-Spektrum von K2 . . . . .	72
7.8	XRD-Untersuchung am K14 . . . . .	74
7.9	Methanumsatz als Funktion der Temperatur . . . . .	75
7.10	Sauerstoffumsatz als Funktion der Temperatur . . . . .	76
7.11	C <sub>2</sub> -Selektivität als Funktion der Temperatur . . . . .	77
7.12	C <sub>2</sub> -Ausbeute als Funktion der Temperatur . . . . .	78
7.13	CO <sub>x</sub> -Ausbeute als Funktion der Temperatur . . . . .	79
7.14	C <sub>2</sub> -Verteilung . . . . .	80
7.15	CO <sub>x</sub> -Verteilung . . . . .	80
7.16	Dauerversuch am Katalysator K14 . . . . .	81
8.1	Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und maximaler C <sub>2</sub> -Ausbeute . .	84

---

A.1	BET-Isothermen . . . . .	87
A.2	Schematischer Aufbau des Areameters . . . . .	88
A.3	Schematische Skizze zur Röntgendiffraktion an Netzebenen . . . . .	89
A.4	Strahlengang bei der Röntgendiffraktometrie . . . . .	90
A.5	Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskopes . . . . .	91
A.6	Reaktionen auf den eintreffenden Elektronenstrahl . . . . .	92
A.7	Darstellung des Elektronenüberganges . . . . .	93
A.8	Grundprinzip der Atomabsorptionsspektrometrie . . . . .	94
A.9	Aufbau eines AAS . . . . .	95
C.1	Stoffmengeanteile im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur . . . . .	102
C.2	Umsatz und Ausbeute im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur bei den Aktivitätsuntersuchungen . . . . .	102
C.3	Umsatz und Ausbeute im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur bei den Screeningversuchen . . . . .	103

## Tabellenverzeichnis

1.1	Anteile der Einsatzstoffe an der Weltproduktion nach Regionen in % . . . .	10
4.1	Flaschengase für Versuche und Kalibrierung . . . . .	29
4.2	Regelbereiche und -gase der verwendeten Mass-Flow-Controller . . . . .	29
4.3	Säulen für die Gaschromatographen GC1 und GC2 . . . . .	36
4.4	Betriebsparameter der Gaschromatographen GC1 und GC2 . . . . .	38
5.1	Molmassen der Vorläufersubstanzen . . . . .	46
5.2	Syntheseparameter für die Katalysatoren K2 bis K12 . . . . .	47
5.3	Syntheseparameter für die Katalysatoren K13 und K14 . . . . .	51
6.1	Ergebnisse der Screeningversuche . . . . .	64
7.1	Betriebsparameter bei den Umsatzmessungen mit den Katalysatoren K2, K3, K4, K11, K13, K14 . . . . .	75
C.1	Anfangsstoffmengeanteile für die Gleichgewichtsrechnung . . . . .	101



## Literaturverzeichnis

- [1] STANFORD RESEARCH INSTITUTE: World Petrochemicals Report Ethylene (January 2002) / SRI Consulting. <http://wp.sric.sri.com/Public/index.html> (07. Mai 2002), 2002. – Forschungsbericht
- [2] PEP: Process Economics Program Report 29G Ethylene Plant Enhancement (April 2001) / Process Economics Program. <http://pep.sric.sri.com/home.htm> (4. Oktober 2003), 2002. – Forschungsbericht
- [3] BRITISH PETROL. *BP statistical review of world energy 2002*. <http://www.bp.com/centres/energy2002> (06. Oktober 2003)
- [4] GESSER, H. D.; HUNTER, N. R.: A review of C<sub>1</sub> conversion chemistry. *Catal. Today* 42 (1998), S. 183–189
- [5] PETZNY, W. J.; MAINUSCH, K. J.: Neue Wege zu Petrochemikalien. *Erdöl Erdgas Kohle* 115 (12) (1999), S. 597–602
- [6] PETZNY, W. J.; MAINUSCH, K. J.: Novel routes to petrochemicals. *Oil Gas - European Magazine* 26 (1) (2000), S. 21–26
- [7] BAERNS, M.; BUYEVSKAYA, O.: Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks. *Catal. Today* 45 (1998), S. 13–22
- [8] SCHMIDT, L. D.; HUFF, M.; BHARADWAJ, S. S.: Catalytic partial oxidation reactions and reactors. *Chem. Eng. Sci.* 49 (24A) (1994), S. 3981–3994
- [9] BHASIN, D. W. (Hrsg.): *Methane and Alkane Conversion Chemistry*. Plenum Press New York, 1995
- [10] LÜCKE, B.: Selective Oxidations in Petrochemistry. *Erdöl Erdgas Kohle* 115 (5) (1999), S. 260–261
- [11] POLYAKOV, M. V.; STADNIK, P. M.; NEIMARK, I. E.: Heterogeneous-homogeneous catalysis of CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> mixtures. *Zhur. Fiz. Khim.* 8 (4) (1936), S. 584
- [12] TJATJOPOULOS, O. J.; VASALOS, I. A.: A mechanistic kinetic-model for oxidative coupling of methane over Li/MgO catalysts. *Catal. Today* 13 (1992), S. 361–370

- [13] COUWENBERG, P. M.: *Gas phase chain reactions catalyzed by solids: The oxidative coupling of methane*, TU Eindhoven, Diss., 1995
- [14] MARTIN, G. A.; MIRODATOS, C.: Surface chemistry in the oxidative coupling of methane. *Fuel Proc. Tech.* 42 (1995), S. 179–215
- [15] BAERNS, M.; MLECZKO, M. V.: Catalytic oxidative coupling of methane-reaction engineering aspects and process schemes. *Fuel Proc. Tech.* 42 (1995), S. 217–248
- [16] FENG, Y.; NIIRANEN, J.; GUTMAN, D.: Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane 1. Methyl radical production on 1 % Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 6558–6563
- [17] LUNSFORD, J. H.: The catalytic conversion of methane to oxygenates and higher hydrocarbons. In: GUCZI, L. (Hrsg.); SOLYMOSI, F. (Hrsg.); TETENYI, P. (Hrsg.): *New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the tenth international congress on catalysis July 19-24, Budapest, Hungary*, 1993, S. 103–126
- [18] MAITRA, A. M.: Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implications for oxidative coupling of methane. *Appl. Catal.* 104 (1993), S. 11–59
- [19] KALENIK, Z.; WOLF, E. E.: *The role of gas phase oxidations during methane oxidative coupling*. Van Nostrand Reinhold, 1992 (Catalysis Series), S. 30–77
- [20] SOKOLOVSKI, V. D.; MAMEDOV, E. A.: Oxidative Coupling of Hydrocarbons. *Catal. Today* 14 (1992)
- [21] KRYLOV, O. V.: Catalytic reactions of partial methane oxidation. *Catal. Today* 18 (1993), S. 209–302
- [22] BUYEVSKAYA, O. V.; ROTHAEDEL, M.; ZANTHOFF, H. W.; BAERNS, M.: Transient Studies on Reaction Steps in the Oxidative Coupling of Methane over Catalytic Surfaces of MgO and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 146 (2) (1994), S. 346–357
- [23] WU, M. C.; TRONG, C. M.; COULTER, K.; GOODMAN, D. W.: Role of F centers in the oxidative coupling of methane to ethane over Li-promoted MgO catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), S. 7565–7567
- [24] MEHANDRU, S. P.; ANDERSON, A. B.; BRAZDIL, J. F.; GRASSELLI, R. K.: Methyl radical formation over Li-doped MgO. Molecular orbital theory. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), S. 1715–1719
- [25] NELSON, P. F.; LUCKEY, C. A.; CANT, N. W.: Measurements of kinetic isotope effects and hydrogen/deuterium distributions over methane oxidative coupling catalysts. *J. Catal.* 120 (1989), S. 216–230

- [26] ITO, T.; WANG, J. X.; LIN, C. H.; LUNSFORD, J. H.: Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), S. 5062–5068
- [27] PEIL, K.; GOODWIN, J. G.: Surface concentration and residence time of intermediates on  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  during the oxidative coupling of methane. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), S. 6129–6130
- [28] MIRODATOS, C.; HOLMEN, A.; MARISCAL, R.; MARTIN, G. A.: Methane activation in exchange and oxidative dimerisation reactions: A study using isotope steady-state and transient techniques. *Catal. Today* 6 (1990), S. 601–610
- [29] LACOMBE, S.; SANCHEZ, M. J. G.; DELICHERE, P.; MOZZANGE, H.: Total oxidation pathways in oxidative coupling of methane over lanthanum oxide catalysts. *Catal. Today* 13 (1991), S. 273–282
- [30] LACOMBE, S.; GEANTET, C.; MIRODATOS, C.: Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts 1. Identification and Role of Specific Active-Sites. *J. Catal.* 151 (1995), S. 439–452
- [31] MALLENS, E. P. J.; HOEBINK, J. H.; MARIN, G. B.: The Oxidative Coupling of Methane over Tin Promoted Lithium Magnesium-Oxide - a Tap Investigation. In: *Natural Gas Conversion II* Bd. 81. Amsterdam : Elsevier Publ. BV, 1994, S. 205–210
- [32] NIBBELKE, R. H.; SCHEEROVA, J.; DECROON, M. H.; MARIN, G. B.: The Oxidative Coupling of Methane over MgO-Based Catalysts - a Steady-State Isotope Transient Kinetic-Analysis. *J. Catal.* 156 (1) (1995), S. 106–119
- [33] PEIL, K. P.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN, G.: Surface Phenomena During the Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO. *J. Catal.* 131 (1) (1991), S. 143–155
- [34] DUBOIS, J. L.; CAMERON, C. J.: Common Features of Oxidative Coupling of Methane Cofeed Catalysts. *Appl. Catal.* 67 (1) (1990), S. 49–71
- [35] CHOUDHARY, V. R.; MULLA, S. A. R.; PANDIT, M. Y.; RANE, V. H.: Influence of precursors of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$  on surface and catalytic properties of Li-promoted  $\text{MgO}$  in oxidative coupling of methane. *J. Chem. Tech. Biotech.* 75 (2000), S. 828–834
- [36] WANG, J. X.; LUNSFORD, J. H.: Characterization of  $[\text{Li}^+\text{O}^-]$  centers in lithium-doped magnesium oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* 90 (22) (1986), S. 5883–5887
- [37] CANT, N. W.; LUKEY, C. A.; NELSON, P. F.: Oxygen Isotope Transfer Rates During the Oxidative Coupling of Methane over a Li/MgO Catalyst. *J. Catal.* 124 (2) (1990), S. 336–348
- [38] TUNG, W. Y.; LOBBAN, L. L.: Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO - Kinetics and Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (7) (1992), S. 1621–1625

- [39] ALZHRANI, S.; SONG, Q.; LOBBAN, L. L.: Effects of CO<sub>2</sub> During Oxidative Coupling of Methane over Li/MgO - Mechanisms and Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (2) (1994), S. 251–258
- [40] JOHNSON, M. A.; STEFANOVICH, E. V.; TRUONG, T. N.: An ab Initio Study on the Oxidative Coupling of Methane over a Lithium-Doped MgO Catalyst: Surface Defects and Mechanism. *J. Phys. Chem. B* 101 (16) (1997), S. 3196–3201
- [41] BEHRENBECCK, K.: *Untersuchungen zur Kinetik der oxidativen Methankopplung an lithiumdotiertem Magnesiumoxid*, Universität Karlsruhe, Diss., 1995
- [42] NELSON, P. F.; LUKEY, C. A.; CANT, N. W.: Isotopic evidence for direct methyl coupling and ethane to ethylene conversion during partial oxidation of methane over lithium/magnesium oxide. *J. Phys. Chem.* 92 (22) (1988), S. 6176–6179
- [43] CANT, N. W.; KENNEDY, E. M.; NELSON, P. F.: Magnitude and Origin of the Deuterium Kinetic Isotope Effect During Methane Coupling and Related Reactions over Li/MgO Catalysts. *J. Phys. Chem.* 97 (7) (1993), S. 1445–1450
- [44] NELSON, P. F.; CANT, N. W.: Oxidation of C<sub>2</sub> Hydrocarbon Products During the Oxidative Coupling of Methane over a Li/MgO Catalyst. *J. Phys. Chem.* 94 (9) (1990), S. 3756–3761
- [45] CAMPBELL, K. D.; LUNSFORD, J. H.: Contribution of gas-phase radical coupling in the catalytic oxidation of methane. *J. Phys. Chem.* 92 (20) (1988), S. 5792–5796
- [46] LUNSFORD, J. H.: The role of surface-generated gas-phase radicals in catalysis. *Langmuir* 5 (1) (1989), S. 12–16
- [47] LUNSFORD, J. H.: The Catalytic Conversion of Methane to Oxygenates and Higher Hydrocarbons. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993), S. 103–126
- [48] MORTAZAVI, Y.; HUDGINS, R. R.; SILVESTON, P. L.: Dynamics of catalytic methane coupling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (8) (1997), S. 2970–2975
- [49] MURATA, K.: Lithium-doped sulfated-zirconia catalysts for oxidative coupling of methane to give ethylene and ethane. *Catal. Today* 45 (1998), S. 41–45
- [50] DISSANANYAKE, D.: Oxidative Coupling of Methane over Oxide-Supported Barium Catalysts. *J. Catal.* 143 (1993), S. 286–298
- [51] HINSEN, W.; BAERNS, M.: Oxidative Coupling of Methane to C<sub>2</sub> Hydrocarbons in the Presence of Different Catalysts. *Chemiker Zeitung* 107 (1983), S. 223–226
- [52] DGMK FORSCHUNGSBERICHT 346: Entwicklung selektiver Katalysatoren für die oxidative Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen / DGMK. 1988. – Forschungsbericht

- [53] AIKA, K.; MORIYAMA, T.: Oxidative Dimerization of Methane over  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and these Catalysts promoted with alkali. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 15 (1986), S. 1210–1211
- [54] DITTMAYER, R.: *Kinetik und Verfahrensaspekte der Oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1994
- [55] HOFMANN, H.; BARTSCH, S.; FALKOWSKI, J.: Catalyst development for oxidative methane coupling. *Catal. Today* 4 (3-4) (1989), S. 421–431
- [56] OTSUKA, K.; JINNO, K.; MORIKAWA, A.: The Catalysts Active and Selective in Oxidative Coupling of Methane. *Chemistry Letters* (4) (1985), S. 499–500
- [57] MACHIDA, K.; ENYO, M.: Oxidative Dimerization of Methane over Cerium Mixed Oxides and its Relation with their Ion-conduction characteristics. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1987)
- [58] FITZER, E.; FRITZ, W.: *Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer Verlag, 1989
- [59] BAERNS, M.; HOFMANN, H.; RENKEN, R.: *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1987
- [60] SCHOMBURG, G.: *Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1987
- [61] AU, C. T.; CHEN, K. D.: The modification of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  with  $\text{BaO}$  for the oxidative coupling of methane reactions. *Appl. Catal. A: General* 170 (1) (1998), S. 81–92
- [62] KLABUNDE, K. J.; SCHLUP, J. R.; SUCHADA, U.: Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide. *Chem. Mater.* 3 (1) (1991), S. 175 – 181
- [63] DIAO, Y.; WALAWENDER, W. P.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE, K. J.; RICKER, T.: Hydrolysis of Magnesium Methoxide. Effects of Toluene on Gel Structure and Gel Chemistry. *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 362–368
- [64] WANG, Z.: Decomposition of  $\text{CH}_4$  and subsequent reaction of carbonaceous residues over  $\text{Rh}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Catal.* 184 (1999), S. 213 – 223
- [65] ATKINS, P. W.: *Physical Chemistry*. 4th edition. Oxford University Press, 1990
- [66] KLÄNTSCHI, N.; LIENEMANN, P.; RICHNER, P.; VONMONT, H.: *Elementanalytik*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford, 1996
- [67] KRISCHNER, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Vieweg Braunschweig, 1990

- [68] HELFMEIER, H.: *REM Skript zur integrierten Lehrveranstaltung Rasterelektronenmikroskop*. Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie TU Berlin, 2003
- [69] REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, 1996
- [70] WELZ, B.: *Atomabsorptionsspektrometrie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997
- [71] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W.: *Verbrennung*. Springer-Verlag Heidelberg 1997, 1997
- [72] STULL, D. R.; PROPHET, H.: *JANAF thermochemical tables*. US Department of Commerce, Washington DC, 1971

## Lebenslauf

Name: Jörg Langohr

Adresse: Hornblendeweg 6d  
12349 Berlin

Familienstand: verheiratet  
zwei Kinder

10.05.1969 geboren in Hamm (Westf.)

08/1975 - 06/1979 Overberg-Grundschule in Hamm (Westf.)

08/1979 - 05/1988 Galilei-Gymnasium Hamm (Westf.)  
Abschluss Abitur

02/1989 - 09/1990 Zivildienst bei der Lebenshilfe Hamm e.V.

10/1990 - 09/1998 Studium an der Technischen Universität Berlin  
in der Fachrichtung Energie- und Verfahrenstechnik

11/1998 - 10/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an  
der Technischen Universität Berlin,  
Institut für Energietechnik  
Fachgebiete Energieverfahrenstechnik und  
Reaktionstechnik Prof. Dr.-Ing. R. Heinisch,  
Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken  
regenerativer Energien Prof. Dr. rer. nat. F. Behrendt